PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-297225

(43) Date of publication of application: 18.11.1997

(51)Int.Cl.

G02B 6/00 C08F290/06 CO8L 75/16 C09D175/14 // CO9D 4/00

(21)Application number: 08-341190

(71)Applicant:

BORDEN CHEM INC

(22)Date of filing:

20.12.1996

(72)Inventor:

SHUSTACK PAUL J

(30)Priority

Priority number: 95 575637

Priority date : 20.12.1995

Priority country: US

(54) MATRIX MATERIAL FOR ADHESIVE RIBBON WHICH CAN BE PEELED. OPTICAL FIBER ADHERED RIBBON ARRAY CONTAINING THAT MATERIAL, AND PREPARATION OF OPTICAL FIBER ADHERED RIBBON ARRAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain coated optical fibers in a desired form with an adhesive and to clearly remove the adhesive from the optical fibers when optical fibers are to be connected by using a liquid matrix compsn. which can be hardened by radiation to fix coated optical fibers into a ribbon form.

SOLUTION: The optical fiber ribbon consists of optical fibers coated with ink and a coating material and a cured compsn. of a liquid matrix compsn. which can be hardened by radiation in a night. When the compsn. is hardened, the optical fibers coated with ink and a coating material are embedded and fixed in a desired shape and desired geometric relation in the compsn. Thus, a single structure is obtd. This matrix compsn. contains complete aliphatic urethane acrylate oligomers and reactive monomers having one or more acrylate or methacrylate part per one monomer, and a release agent and a photo-initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

14.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

2003-10847

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

12.06.2003

rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-297225

(43)公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別配号	庁内整理番号	FI			技術表示箇所
G 0 2 B 6/00	3 3 6		G02B	6/00	3 3 6	
C08F 290/06			C08F29	0/06		
C08L 75/16			C08L 7	5/16		
C09D 175/14			C 0 9 D 17	5/14		
// C09D 4/00				4/00		
			審查請求	未請求	請求項の数47	OL (全 24 頁)
(21)出願番号	特膜平 8-341190		(71)出顧人	5961744	00	
				ポーデン	ン・ケミカル・イ	インコーポレーテッ
(22)出廣日	平成8年(1996)12月	20日		۴		
				Boro	den Chen	nical, In
(31)優先権主張番号	575637			С.		
(32) 優先日	1995年12月20日			アメリナ	合衆国オハイオ	ナ州43215, コロン
(33)優先権主張国	米国 (US)			プス, ~	イースト・プロ-	-ド・ストリート
				180		
			(72)発明者	ポール・	・ジェイ・シュフ	スタック
				アメリカ	内合衆国オハイス	十州45069,ウエス
				ト・チェ	c スター, ステレ	/タ・ドライプ
				8456		
			(74)代理人	弁理士	湯浅 恭三	(外6名)
						最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離可能な接着リポンマトリックス物質;前記物質を含有する光ファイパ接着リポンアレー;および前記光ファイパ接着リポンアレーの関製法

`;

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 コーティングおよびインキを塗布した光ファイバをリボン形状に固定し、該コーティングおよびインキを塗布したファイバから、組成物自体またはファイバの健全性を損わずに、剥離可能な一液型の放射線で化可能な液状マトリックス組成物を硬化させた組成物が開示される。該組成物は、脂肪族ウレタンアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー;剥離剤;および任意の光開始剤を含む。また、前記物質から調製した光ファイバリボンアレー;インキおよびコーティングを塗布したファイバから前記マトリックス組成物を除去する方法;前記リボンアレーの調製法;ならびに基質の被覆に概ね適用できる放射線硬化可能なコーティング組成物も開示される。

【効果】使用中は光ファイバを所望の形状に確実に保持 しうると共に、連結したい時にはファイバーからきれい に除去可能である。 【特許請求の範囲】

_*

【請求項1】(1)インキおよびコーティングを塗布し た光ファイバ、および

(2) 一夜型、液状の放射線硬化可能なマトリックス組 成物を硬化させた組成物を含み、前記組成物が硬化する と、その中に、インキおよびコーティングを塗布した複 数の光ファイバを互いに所望の関係に配設する所望の形 状に埋封し、固定して単一構造物とし、該構造物は、前 記インキおよびコーティングを塗布した光ファイバを前 記所望の関係に配列し、前記液状マトリックス組成物を 前記被覆光ファイバに適用して、その中に光ファイバを 埋封し、次いで硬化放射線に曝露して該液状マトリック ス組成物を硬化させることによって生成し、該マトリッ クス組成物は、

(A) 約20.0ないし約90.0重量パーセントの完 全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー:

(B) 約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モ ノマー 1 分子当り 1 個以上のアクリレートまたはメタク リレート部分を有する反応性モノマー;

(C) 約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥 離剤;および

(D)約0ないし約10.0重量パーセントの光開始剤 を含み、

前記重量パーセントはすべて、(A)、(B)、(C) および(D)の総重量に対するものであり、

さらに該組成物はnービニルピロリドンを実質的に含ま ず;さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが 25℃において約10,000ないし約200,000 psi(約70ないし約1,400MPa)であり;さ らに、該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくと も20%であり;さらに、該組成物は、硬化すると、破 砕もせず、またインキおよびコーティングを塗布したフ ァイバから実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該フ ァイバ上のインキから剥離可能であり:かつさらに該組 成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない光フ アイバアレー。

【請求項2】 ウレタンアクリレートオリゴマー(A) がポリエーテルポリオールを原料とする請求項1の光フ アイバアレー。

【請求項3】 反応性モノマー(B)がCaーC12炭化 水素ジオールジアクリレート類: Caー C12 炭化水素ジ オールジメタクリレート類:トリプロピレングリコール ジアクリレート:トリプロピレングリコールジメタクリ レート:ネオペンチルグリコールジアクリレート:ネオ ペンチルグリコールジメタクリレート;ネオペンチルグ リコールプロポキシレートジアクリレート:ネオペンチ ルグリコールプロポキシレートジメタクリレート:ネオ ペンチルグリコールエトキシレートジアクリレート:ネ オペンチルグリコールエトキシレートジメタクリレー ト;ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート; 50 ン;4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニルー

ビスフェノール A エトキシレートジメタクリレート;ビ スフェノール A プロポキシレートジアクリレート;ビス フェノールAプロポキシレートジメタクリレート:フェ **ノキシエチルアクリレート:フェノキシエチルメタクリ** レート:フェノキシエチルエトキシレートアクリレー ト;フェノキシエチルエトキシレートメタクリレート; フェノキシエチルプロポキシレートアクリレート;フェ ノキシエチルプロポキシレートメタクリレート;ポリエ チレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレー ト:ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルメ タクリレート;ポリプロピレングリコールノニルフェニ ルエーテルアクリレート:ポリプロピレングリコールノ ニルフェニルエーテルメタクリレート;イソオクチルメ タクリレート:オクチルアクリレート:オクチルメタク リレート:デシルアクリレート:デシルメタクリレー ト;イソデシルアクリレート;イソデシルメタクリレー ト;ラウリルアクリレート;ラウリルメタクリレート;

トリデシルアクリレート;トリデシルメタクリレート; パルミチンアクリレート;パルミチンメタクリレート; ステアリルアクリレート:ステアリルメタクリレート: セチルアクリレート;セチルメタクリレート;テトラヒ ドロフルフリルアクリレート;テトラヒドロフルフリル メタクリレート;イソボルニルアクリレート;イソボル ニルメタクリレート;ジシクロペンテニルアクリレー ト;ジシクロペンテニルメタクリレート;ジシクロペン テニルエトキシレートアクリレート:ジシクロペンテニ ルエトキシレートメタクリレート;ジシクロペンテニル プロポキシレートアクリレート:ジシクロペンテニルプ ロポキシレートメタクリレート;およびこれらの混合物 より成る群から選ばれる請求項1の光ファイバアレー。 【請求項4】 反応性モノマー(B)がフェノキシエチ

【請求項5】 反応性モノマー(B)がフェノキシエチ ルアクリレートと1,6-ヘキサンジオールジアクリレ ートとの混合物である請求項1の光ファイバアレー。

ルアクリレートである請求項1の光ファイバアレー。

【請求項6】 剥離剤(C)が反応性シリコーン成分、 非反応性シリコーン成分および該両者の混合物から選ば れる請求項1の光ファイバアレー。

【請求項7】 剥離剤(C)が非反応性シリコーンコポ 40 リマーと反応性アクリレート化シリコーンとの混合物で ある請求項1の光ファイバアレー。

【請求項8】 剥離剤(C)がアクリレート化シリコー ンである請求項1の光ファイバアレー。

【請求項9】 光開始剤(D)がヒドロキシシクロヘキ シルフェニルケトン;ヒドロキシメチルフェニルプロパ ノン;ジメトキシフェニルアセトフェノン;2ーメチル -1- [4-(メチルチオ)フェニル] -2-モルホリ ノープロパノンー1;1-(4-イソプロピルフェニ ル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オ

(2-ヒドロキシー2-プロピル)ケトン:1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロ パンー1ーオン;ジエトキシアセトフェノン;2,2-ジ第二級ブトキシアセトフェノン;ジエトキシフェニル アセトフェノン;ビス(2,6-ジメトキシベンゾイ ル) -2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキ シド:2、4、6ートリメチルベンゾイルジフェニルホ スフィンオキシド;2,4,6-トリメチルベンゾイル エトキシフェニルホスフィンオキシド;およびこれらの 混合物より成る群から選ばれる請求項1の光ファイバア 10 レー。

【請求項10】 (A)、(B)、(C)および(D) の総重量に対して約0.1ないし約2.0重量パーセン トの、第三級アミン類;ヒンダードアミン類;有機ホス フィット類;ヒンダードフェノール類;ヒドロシンナメ ート類;プロピオネート類;およびこれらの混合物より 成る群から選ばれる安定剤または酸化防止剤(E)をさ らに含む請求項1の光ファイバアレー。

【請求項11】(1)インキおよびコーティングを塗布 した光ファイバ、および

(2) 一夜型、液状の紫外線硬化可能なマトリックス組 成物を硬化させた組成物を含み、該組成物が硬化する と、その中にインキおよびコーティングを塗布した複数 の光ファイバを所望の関係に配設する所望の形状に埋封 して固定し、前記液状マトリックス組成物を前記インキ およびコーティングを塗布した光ファイバに適用して、 その中に光ファイバを埋封し、ついで紫外線に曝露して 該液状マトリックス組成物を硬化させ、該液状マトリッ クス組成物は、

ポリエーテル基ウレタンアクリレート;

(B)約10ないし約45重量パーセントの、フェノキ シエチルアクリレート;フェノキシエチルメタクリレー ト;ヘキサンジオールジアクリレート;ヘキサンジオー ルジメタクリレート;ポリエチレングリコールノニルフ ェニルエーテルアクリレート;ステアリルアクリレー ト;ステアリルメタクリレート;およびこれらの混合物 から選ばれる反応性モノマー:

(C)約0.1ないし約10.0重量パーセントの非反 応性シリコーンコポリマーと反応性アクリレート化シリ 40 コーンとの混合物;

(D)約1. Oないし約6. O重量パーセントの光開始 剤:ならびに

(E)約0.5ないし約1.5重量パーセントの安定剤 または酸化防止剤を含み;前記重量パーセントはすべて (A)、(B)、(C)、(D)および(E)の総重量 に対するものであり; さらに該組成物はn-ビニルピロ リドンを実質的に含まず;さらに該組成物は、硬化する と、引張モジュラスが25℃において約25.000な いし約175,000psi(約170ないし約1,2 50

00MPa)であり:さらに該組成物は、硬化すると、 破断点伸びが少なくとも40%であり;さらに、該組成 物は、硬化すると、破砕することもなく、またインキお よびコーティングを塗布したファイバから、実質的にイ ンキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから 剥離可能であり;かつさらに該組成物は、硬化時に、微 粒状物質を実質的に含まない光ファイバアレー。

【請求項12】(1)インキおよびコーティングを塗布 した光ファイバ、および

(2) 一夜型、液状の放射線硬化可能なマトリックス組 成物を硬化させた組成物を含み、前記組成物が硬化する と、その中に、インキおよびコーティングを塗布した複 数の光ファイバを互いに所望の関係に配設する所望の形 状に埋封し、固定して単一構造物とし、該構造物は、前 記インキおよびコーティングを塗布した光ファイバを所 望の関係に配列し、該液状マトリックス組成物を該被覆 光ファイバに適用して、該組成物中に光ファイバを埋封 し、次いで硬化放射線に曝露して、該液状マトリックス 組成物を硬化させることによって生成し、該液状マトリ ックス組成物は、

(A)約50ないし約75重量パーセントの脂肪族ポリ エーテルベースウレタンアクリレート:

(B1)約8.0ないし約30.0重量パーセントのフ ェノキシエチルアクリレート;

(B2)約2.0ないし約10重量パーセントの1,6 ーヘキサンジオールジアクリレート;

(C1)約0.1ないし約1.0重量パーセントのアル キルペンダントシリコーンコポリマー;

(C2)約0.05ないし約10.0重量パーセントの (A)約30ないし約80重量パーセントの完全脂肪族 30 アクリル官能性ポリエステル変性ジメチルシロキサン;

(D)約1.0ないし約6.0重量パーセントのヒドロ キシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤;および

(E)約0.5ないし約1.5重量パーセントのチオジ エチレンビス(3、5ージ第三級プチルー4ーヒドロキ シ)ヒドロシンナメートを含み;前記重量パーセントは すべて(A)、(B)、(C)、(D) および(E) の 総重量に対するものである光ファイバアレー。

【請求項13】 コーティングおよびインキを塗布した 光ファイバをリボン形状に固定する放射線硬化可能な液 状マトリックス組成物において、該液状マトリックス組 成物が、

(A)約20.0ないし約90.0重量パーセントの完 全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー;

(B)約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モ ノマー1分子当り1個以上のアクリレートまたはメタク リレート部分を有する反応性モノマー:

(C)約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥 離剤;および

(D)約0ないし約10重量パーセントの光開始剤を含 み、

前記重量パーセントはすべて、(A)、(B)、(C) および(D)の総重量に対するものであり;さらに該組 成物はnービニルピロリドンを実質的に含まず;さらに 該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃にお いて約10,000ないし約200,000psi(約 70ないし約1、400MPa)であり;さらに該組成 物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であ り;さらに該組成物は、硬化すると、破砕もせず、また インキおよびコーティングを塗布したファイバから実質 的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のイン 10 キから剥離可能であり;かつさらに該組成物は、硬化時 に、微粒状物質を実質的に含まない放射線硬化可能な液 状マトリックス組成物。

【請求項14】 ウレタンアクリレートオリゴマー (A) がポリエーテルポリオールを原料とする請求項1 3の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項 1 5 】 モノマー (B) が、C6-C12炭化水 素ジオールジアクリレート類; C6-C12炭化水素ジオ ールジメタクリレート類:トリプロピレングリコールジ アクリレート:トリプロピレングリコールジメタクリレ ート;ネオペンチルグリコールジアクリレート;ネオペ ンチルグリコールジメタクリレート;ネオペンチルグリ コールプロポキシレートジアクリレート;ネオペンチル グリコールプロポキシレートジメタクリレート:ネオペ ンチルグリコールエトキシレートジアクリレート:ネオ ペンチルグリコールエトキシレートジメタクリレート; ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート:ビス フェノールAエトキシレートジメタクリレート;ビスフ ェノールAプロポキシレートジアクリレート;ビスフェ シエチルアクリレート;フェノキシエチルメタクリレー ト;フェノキシエチルエトキシレートアクリレート;フ ェノキシエチルエトキシレートメタクリレート;フェノ キシエチルプロポキシレートアクリレート:フェノキシ エチルプロポキシレートメタクリレート:ポリエチレン グリコールノニルフェニルエーテルアクリレート:ポリ エチレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレ ート:ポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテ ルアクリレート:ポリプロピレングリコールノニルフェ ニルエーテルメタクリレート:イソオクチルメタクリレ 40 ート:オクチルアクリレート;オクチルメタクリレー ト:デシルアクリレート:デシルメタクリレート:イソ デシルアクリレート;イソデシルメタクリレート;ラウ リルアクリレート;ラウリルメタクリレート;トリデシ ルアクリレート:トリデシルメタクリレート:パルミチ ンアクリレート;パルミチンメタクリレート:ステアリ ルアクリレート:ステアリルメタクリレート:セチルア クリレート:セチルメタクリレート:テトラヒドロフル フリルアクリレート: テトラヒドロフルフリルメタクリ レート;イソボルニルアクリレート;イソボルニルメタ

クリレート:ジシクロペンテニルアクリレート;ジシク ロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルエト キシレートアクリレート:ジシクロペンテニルエトキシ レートメタクリレート;ジシクロペンテニルプロポキシ レートアクリレート、ジシクロペンテニルプロポキシレ ートメタクリレート;およびこれらの混合物より成る群 から選ばれる請求項13の放射線硬化可能な液状マトリ ックス組成物。

【請求項16】 反応性モノマー(B)がフェノキシエ チルアクリレートである請求項13の放射線硬化可能な 液状マトリックス組成物。

【請求項17】 反応性モノマー(B)がフェノキシエ チルアクリレートと1,6-ヘキサンジオールジアクリ レートとの混合物である請求項13の放射線硬化可能な 液状マトリックス組成物。

【請求項18】 剥離剤(C)が反応性シリコーン成 分、非反応性シリコーン成分および該両者の混合物から 選ばれる請求項13の放射線硬化可能な液状マトリック ス組成物。

剥離剤(C)が非反応性シリコーンコ 【請求項19】 ポリマーと反応性アクリレート化シリコーンとの混合物 である請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス 組成物。

【請求項20】 剥離剤(C)がアクリレート化シリコ ーンである請求項13の放射線硬化可能な液状マトリッ クス組成物。

【請求項21】 光開始剤(D)がヒドロキシシクロへ キシルフェニルケトン;ヒドロキシメチルフェニルプロ パノン;ジメトキシフェニルアセトフェノン;2-メチ ノールAプロポキシレートジメタクリレート;フェノキ 30 ルー1ー [4-(メチルチオ)フェニル]ー2ーモルホ リノープロパノンー1:1-(4-イソプロピルフェニ ル) -2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オ ン;4~(2~ヒドロキシエチルオキシ)フェニル― (2-ヒドロキシー2-プロピル)ケトン:1-(4-ドデシルフェニル) -2-ヒドロキシ-2-メチルプロ パンー1ーオン;ジエトキシアセトフェノン;2,2-ジ第二級ブトキシアセトフェノン;ジエトキシフェニル アセトフェノン;ビス(2,6-ジメトキシベンゾイ ル) -2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキ シド:2, 4, 6ートリメチルベンゾイルジフェニルホ スフィンオキシド類;2、4、6ートリメチルベンゾイ ルエトキシフェニルホスフィンオキシド;およびこれら の混合物より成る群から選ばれる請求項13の放射線硬 化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項22】 光開始剤がヒドロキシシクロヘキシル フェニルケトンである請求項13の放射線硬化可能な液 状マトリックス組成物。

【請求項23】 (A)、(B)、(C)および(D) の総重量に対して、約0.1ないし約2.0重量パーセ ントの、第三級アミン類;ヒンダードアミン類;有機ホ

スフィット類:ヒンダードフェノール類:ヒドロシンナ メート類:プロピオネート類:およびこれらの混合物よ り成る群から選ばれる安定剤または酸化防止剤(E)を さらに含む請求項13の放射線硬化可能な液状マトリッ クス組成物。

【請求項24】 安定剤または酸化防止剤(E)がチオ ジエチレンビス(3,5-ジ第三ブチルー4-ヒドロキ シ)ヒドロシンナメートである請求項22の放射線硬化 可能な液状マトリックス組成物。

【請求項25】 紫外線硬化可能であり、かつ約1.0 ないし約6.0重量パーセントの光開始剤(D)を含む 請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成 物。

【請求項26】 電子ビーム硬化可能であり、かつ光開 始剤を実質的に含まない請求項13の放射線硬化可能な 液状マトリックス組成物。

【請求項27】 コーティングおよびインキを塗布した 光ファイバをリボン形状に固定する放射線硬化可能な液 状マトリックス組成物において、該液状マトリックス組 成物が、

(A) 約30ないし約80重量パーセントの完全脂肪族 ポリエーテル基ウレタンアクリレート:

(B) 約10ないし約45重量パーセントの、フェノキ シエチルアクリレート;フェノキシエチルメタクリレー ト;ヘキサンジオールジアクリレート;ヘキサンジオー ルジメタクリレート;およびこれらの混合物から選ば れ、モノマー1分子当り複数のアクリレートまたはメタ クリレート部分を有する反応性モノマー:

(C) 約0.1ないし約10.0重量パーセントの、非 リコーンとの混合物:

(D)約1.0ないし約6.0重量パーセントの光開始 剤:ならびに

(E)約0.5ないし約1.5重量パーセントの酸化防 止剤としてのチオジエチレンビス(3,5ージ第三級ブ チルー4ーヒドロキシ)ヒドロシンナメートを含み;前 記重量パーセントはすべて(A)、(B)、(C)、

(D) および (E) の総重量に対するものであり;さら に該組成物はn-ビニルピロリドンを実質的に含まず; **℃において約25,000ないし約175,000ps** i (約170ないし約1,200MPa)であり;さら に該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも 4 0%であり;さらに該組成物は、硬化すると、破砕もせ ず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバ から、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイ バ上のインキから剥離可能であり;かつさらに該組成物 は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない放射線硬 化可能な液状マトリックス組成物。

光ファイバをリボン形状に固定する紫外線硬化可能な液 状マトリックス組成物において、該液状マトリックス組 成物が、

(A)約50ないし約75重畳パーセントの脂肪族ポリ エーテルベースウレタンアクリレート:

(B1)約8.0ないし約30.0重量パーセントのフ ェノキシエチルアクリレート;

(B2)約2.0ないし約10.0重量パーセントの 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート;

(C1)約0.1ないし約1.0重量パーセントのアル キルペンダントシリコーンコポリマー;

(C2)約0.5ないし約10.0重量パーセントのア クリル官能性ポリエステル変性ジメチルシロキサン;

(D)約1.0ないし約6.0重量パーセントのヒドロ キシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤;および

(E)約0.5ないし約1.5重量パーセントのチオジ エチレンピス(3,5ージ第三級ブチルー4ーヒドロキ シ)ヒドロシンナメートを含み;前記重量パーセントは すべて(A)、(B1)、(B2)、(C1)、(C

2)、(D)および(E)の総重量に対するものである 紫外線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項29】 基質を被覆する放射線硬化可能な液状 コーティング組成物において、該コーティング組成物 が、

(A)約20.0ないし約90.0重量パーセントの完 全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー:

(B) 約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モ ノマー1分子当り1個以上のアクリレートまたはメタク リレート部分を有する反応性モノマー;

反応性シリコーンコポリマーと反応性アクリレート化シ 30 (C)約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥 離剤;および

> (D)約0ないし約10重量パーセントの光開始剤を含 み、該重量パーセントはすべて、(A)、(B)、

(C)および(D)の総重量に対するものであり、 さらに該組成物はnービニルピロリドンを実質的に含ま ず;さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが 25℃において約10,000ないし約200,000 psi(約70ないし約1, 400MPa)であり;さ らに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25 40 20%であり;さらに該組成物は、硬化すると、破砕も せず、また基質から実質的にインキを剥ぎ取ることな く、該基質上のインキから剥離可能であり;かつさらに 該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない

> 【請求項30】 ウレタンアクリレートオリゴマーがポ リエーテルポリオールを原料とする請求項29の放射線 硬化可能な液状コーティング組成物。

放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項31】 反応性モノマー(B)がC6-C12炭 化水素ジオールジアクリレート類;C6-C12炭化水素 【請求項28】 コーティングおよびインキを塗布した 50 ジオールジメタクリレート類;トリプロピレングリコー

-5-

ルジアクリレート;トリプロピレングリコールジメタク リレート:ネオペンチルグリコールジアクリレート:ネ オペンチルグリコールジメタクリレート:ネオペンチル グリコールプロポキシレートジアクリレート;ネオペン チルグリコールプロポキシレートジメタクリレート;ネ オペンチルグリコールエトキシレートジアクリレート; ネオペンチルグリコールエトキシレートジメタクリレー ト:ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート: ビスフェノール A エトキシレートジメタクリレート;ビ スフェノール A プロポキシレートジアクリレート: ビス フェノール A プロポキシレートジメタクリレート:フェ ノキシエチルアクリレート;フェノキシエチルメタクリ レート:フェノキシエチルエトキシレートアクリレー ト:フェノキシエチルエトキシレートメタクリレート; フェノキシエチルプロポキシレートアクリレート:フェ ノキシエチルプロポキシレートメタクリレート:ポリエ チレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレー ト;ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルメ タクリレート;ポリプロピレングリコールノニルフェニ ルエーテルアクリレート;ポリプロピレングリコールノ ニルフェニルエーテルメタクリレート:イソオクチルメ タクリレート:オクチルアクリレート:オクチルメタク リレート;デシルアクリレート;デシルメタクリレー ト;イソデシルアクリレート;イソデシルメタクリレー ト;ラウリルアクリレート;ラウリルメタクリレート; トリデシルアクリレート;トリデシルメタクリレート; パルミチンアクリレート:パルミチンメタクリレート: ステアリルアクリレート;ステアリルメタクリレート; セチルアクリレート:セチルメタクリレート:テトラヒ ドロフルフリルアクリレート:テトラヒドロフルフリル 30 メタクリレート:イソボルニルアクリレート:イソボル ニルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレー ト;ジシクロペンテニルメタクリレート;ジシクロペン テニルエトキシレートアクリレート;ジシクロペンテニ ルエトキシレートメタクリレート;ジシクロペンテニル プロポキシレートアクリレート;ジシクロペンテニルプ ロポキシレートメタクリレート;およびこれらの混合物 より成る群から選ばれる請求項29の放射線硬化可能な 液状コーティング組成物。

【請求項32】 反応性モノマー(B)がフェノキシエ 40 チルアクリレートである請求項29の放射線硬化可能な 液状コーティング組成物。

【請求項33】 反応性モノマー(B)がフェノキシエチルアクリレートと1,6-ヘキサンジオールジアクリレートとの混合物である請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

【請求項34】 剥離剤(C)が非反応性シリコーンコポリマーと反応性アクリレート化シリコーンとの混合物である請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

【請求項35】 剥離剤(C)がアクリレート化シリコーンである請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

10

光開始剤(D)がヒドロキシシクロへ 【請求項36】 キシルフェニルケトン;ヒドロキシメチルフェニルプロ パノン;ジメトキシフェニルアセトンフェノン;2-メ チルー1ー[4ー(メチルチオ)フェニル]ー2ーモル ホリノープロパノンー1;1-(4-イソプロピルフェ ニル) -2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オ ン; 4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニルー (2-ヒドロキシー2-プロピル)ケトン:1-(4-ドデシルフェニル) -2-ヒドロキシ-2-メチルプロ パンー1ーオン;ジエトキシアセトフェノン;2,2-ジ第二級プトキシアセトフェノン:ジエトキシフェニル アセトフェノン;ビス(2,6-ジメトキシベンゾイ ル) -2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキ シド;2,4,6ートリメチルベンゾイルエトキシフェ ニルホスフィンオキシド;およびこれらの混合物より成 る群から選ばれる請求項29の放射線硬化可能な液状コ ーティング組成物。

【請求項37】 (A)、(B)、(C)および(D)の総重量に対して、約0.1ないし約2.0重量パーセントの、第三級アミン類;ヒンダードアミン類;有機ホスフィン類;ヒンダードフェノール類;プロピオネート類;ヒドロシンナメート類;およびこれらの混合物より成る群から選ばれる酸化防止剤または安定剤(E)をさらに含む請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

【請求項38】コーティングおよびインキを塗布した光ファイバを概ね平行な配置に機械的に整列させ;該ファイバの周囲に請求項13の液状マトリックス物質を適用し;次いで該液状マトリックス物質を硬化させ、それによって前記ファイバを前記配置に固定することを含む光ファイバリボン集成体の調製法。

【請求項39】 組成物が光開始剤を含み、紫外線照射によって硬化を行う請求項34の方法。

【請求項40】 組成物は光開始剤を実質的に含まず、かつ電子ビーム照射によって硬化を行う請求項34の方法。

(間求項41】コーティングおよびインキを塗布した光ファイバを互いに概ね平行な配置に機械的に並べ;該ファイバの周囲に請求項13の液状マトリックス物質を適用し;ついで該液状マトリックス組成物を硬化させ、それによって前記ファイバを前記の配置に固定することを含む光ファイバリボン集成体の調製法。

【請求項42】 組成物が光開始剤を含み、紫外線照射によって硬化を行う請求項13の方法。

【請求項43】 電子ビーム照射によって硬化を行う請求項13の方法。

50 【請求項44】 接着リボンマトリックス組成物が、そ

れ自体または下層コーティングおよびインキを塗布したファイバの健全性を損わずに除去されるように、光ファイバアレー中に存在するコーティングおよびインキを塗布した光ファイバから、接着リボンマトリックス組成物を除去する方法において、該マトリックス組成物が

(A) 約20.0ないし約90.0重量パーセントの完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー;

(B) 約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モノマー1分子当り1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー;

(C)約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥離剤;および

(D) 約0ないし約10重量パーセントの光開始剤の放射線硬化反応生成物を含み;前記重量パーセントはすべて(A)、(B)、(C) および(D)の総重量に対するものであり;さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約10,000ないし約200,000psi(約70ないし約1,400MPa)であり;さらに該組成物は、硬化すると、破断もせず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから剥離可能でありに該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない方法。

【請求項45】 マトリックス組成物が完全な状態で除去可能である請求項44の方法。

【請求項46】 接着リボンマトリックス組成物が、それ自体または下層のコーティングおよびインキを塗布したファイバの健全性を損わずに除去されるように、光ファイバアレー中に存在するコーティングおよびインキを塗布した光ファイバから接着リボンマトリックス組成物を除去する方法において、該マトリックス組成物が、

(A)約30ないし約80重量パーセントの完全脂肪族ポリエーテルベースウレタンアクリレート;

(B) 約10ないし約45重量パーセントの、フェノキシエチルアクリレート;フェノキシエチルメタクリレート;ヘキサンジオールジアクリレート;ヘキサンジオールジメタクリレート:およびこれらの混合物から選ばれ、モノマー1分子当り複数のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー;

(C)約0. 1ないし約10. 0重量パーセントの非反応性シリコーンコポリマーと反応性アクリレート化シリコーンとの混合物:

(D)約1.0ないし約6.0重量パーセントの光開始 剤;および

(E)約0.5ないし約1.5重量パーセントの安定剤または酸化防止剤の放射線硬化反応生成物を含み;前記重量パーセントはすべて(A)、(B)、(C)、

12

(D) および(E) の総重量に対するものであり;さらに該組成物はnービニルピロリドンを実質的に含まず;さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約25,000ないし約175,000psi(約170ないし約1,200MPa)であり;さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも40%であり;さらに該組成物は、硬化すると、破砕もせず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバから、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバルシーンでは、では、一個でありがあることもないがある。

【請求項47】 マトリックス組成物が完全な状態で除去可能である請求項46の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、光ファイバの接着 リボンマトリックスとして有用な放射線硬化可能な組成 物:該マトリックス含有光ファイバリボンアレー;およ び該マトリックス含有接着リボンアレーの調製法に関す る。

[0002]

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】光ガラスファイバは電気通信業界に大変革をもたらした。その結果、多くの固有の妨害感受性をもたない光ファイバに対する要望が著しく増大した。

【0003】ガラスファイバは線引き直後には強度が非 常に強く、かつ本質的な欠点が極めて少ない。しかし、 このような新品のファイバは、ダストや水分を含む環境 条件に曝されると極めて容易に傷がつく。したがって、 30 従来技術では、下層のガラスファイバを外部の有害な力 から保護し、かつ、もっとも望ましくは、光ファイバの 性能に悪影響を及ぼすと思われる種々の潜在的な一つ以 上の問題を未然に防ぐことができる性状を有する多くの コーティングを開発しようとする試みが行われた。この ような性状の中には、とくに、可能な広い使用温度範囲 にわたってファイバを有用なものとするガラス転移温 度:ファイバから離れて迷走する光信号を、屈折させ る、ファイバの屈折率よりも大きい屈折率;たとえば紫 外線照射による迅速硬化;ならびに、コーティングまた はファイバ自体を損うことがあり、また両者の離層をひ き起すことがある水分に対する高不透過性がある。さら に、コーティングは、使用している間は、ファイバに付 着したままであるが、現場で、ファイバを容易に接続で きるように、ファイバおよびコーティングの健全性をで きるだけ損わずに、コーティングをファイバから容易に 剥離させるようにファイバとコーティングとの付着レベ ルを最適にしなければならない。とりわけ、ファイバの コーティングは、長期間、すなわち24年間にわたり、 下層のファイバを保護するために、良好な熱安定性、酸 50 化安定性および加水分解安定性を示すことが必要であ

る。

【0004】ある用途、たとえば短距離の、家庭までファイバを使用する場合、1個所から別の個所へ信号を送るには、単一の被覆光ファイバで十分であろう。しかし、ほとんどの態様では、大量の信号を送るのに比較的多数のファイバが必要である。たとえば、電気通信業界では、大洋や大陸を横断し、かつ多数の個々のファイバを含むファイバ集合体が必要となるかもしれない。ファイバは、集合させてケーブルとするのが便利であり、ケーブルでは、多数の被覆光ファイバを平向に置き、ガラ 10 ス繊維、鋼鉄テープや強化ゴムケーブル材料を含むことができる層状構造のような一般的な外被物質で保護する。

【0005】多数の個々の被覆光ファイバを集合させてケーブルとする場合には、個々のファイバをそれぞれ識別しうることが必要である。たとえば、2本のケーブルセグメントを一つに接続しようとするときには、信号を正確に伝達するように、対応する光ファイバの各端部を継ぎ合わせることが必要である。ケーブル中に含まれるファイバがごく僅かな場合には、個々のファイバのそれ 20ぞれのコーティングを特徴ある色にすることによって、識別をうまく行うことができ、したがって、スプライサーは単に、緑色のファイバを緑色のファイバに、赤色のファイバを赤色のファイバに合わせるように行えばよい。

【0006】しかし、ケーブルが100個以上のファイバを含むときには、識別できるように、各ファイバを色づけするだけの数の区別の目安となるインキを使用することは実行不可能になるであろう。したがって、各ファイバを識別する幾何学的手段が採用される。たとえば、ファイバを多数の層を含むアレーに並べると、各層は多分、12色のそれぞれ異なった色のインキを塗布したファイバを含むと思われるので、接続するときに、ファイバを合わせる仕事は極めて容易になる。

【0007】多数のファイバをこのように空間的に配列させることができる一つの実際的な方法は、二次元のファイバアレーをつくり、一定アレー内ではファイバを概して平面的な配列に置き、アレー中のファイバは互いに平行に配設することである。これらのアレーは、その一つを他の上に積み重ねて三次元構造とする。

【0008】このようなアレーを業界ではリボンと呼んでいる。たとえば、2枚の接着剤塗布マイラーテープの間に、平行な被覆光ファイバの「サンドイッチ」をつくり、こうしてファイバをその形状に固定することによって二次元のリボンアレーを調製することは公知である。この「サンドイッチ」は構造健全性および不粘着性外面をもたらす。

【0009】しかし、この配列は、テープがサンドイッチの全容積のかなりの部分を占め、その結果、いくつかの「サンドイッチ」を積み重ねてケーブルをつくる場合 50

には、ケーブル全容積中の好ましくないほど大きな部分 をテープ(光ファイバではなくて)が占めるので、極め

14

て望ましいとはいえない。

【0010】したがって、光ファイバを所望の、概して、平面的で、平行な配列に埋封するマトリックスを有する光ファイバリボンアレーを調製することがもくろまれた。このマトリックスは、とりわけ、適当なガラス転移温度;迅速硬化;無黄変性;ならびにすぐれた熱安定性、酸化安定性および加水分解(水分)安定性をもたなければならない。

【0011】しかし、現在用いられているマトリックス物質には、これまで解決できなかった多くの欠点がある。まず第一に、光ファイバアレーの健全性を保持するだけ付着しているが、除去するときに、下層のコーティングおよびインキを塗布したファイバから若干のインキ被膜を剥ぎ取るか、または剥離した後に、コーティングおよびインキを塗布したファイバ上にマトリックス組成物を残すほど、強くは付着していない早りックス組成物を考え出すことは、矛盾をはらんだ問題ではないにしても、国難な問題である。コーティングおよびインキを塗布したファイバからインキが剥ぎ取られることを業界では「ブレイクアウト破壊」というが、これによって、以前に色でコード化したファイバの識別が難しくなるが、不可能になる場合がある。

【0012】インキとコーティングを塗布した光ファイバを無傷で残すほど軟くできるマトリックス組成物は現在入手できるけれども、該組成物は、概して、溶剤の適用(たとえば、アルコールゲル)を必要とし、マトリックスを軟化させるのに少なくとも10分間を要し、さらにマトリックスをこすりとるという不便さがある。便利性という因子以外に、被覆ファイバが溶剤に冒されやすいことも因子の一つになる。

【0013】他の従来技術の場合には、ポリテトラフルオロエチレン(テフロン)粒子のような微粒状剥離剤を、可剥性を付与するために、別のコーティング層として、コーティングおよびインキを塗布したファイバに適用するか、またはマトリックス中に混合していた。しかし、微粒子(比較的多量用いなければならない)の使用は、それによって液体組成物の適用が困難になり、かで、それによって液体組成物の洗殿が起ることがあるので、きわめて望ましくない。また、下層のファイバにとって有害になることがある硬化マトリックス組成物に関する応力集中や他の因子も生じるかもしれない。さらに、光学的透明性も損われるであろう。さらにまた、微粒子を別のコーティング層として加える場合には、インキを塗布したファイバをまず剥離剤で処理するために、余分な、費用のかかる工程が必要となる。

【0014】さらに他の従来技術の場合には、マトリックス組成物を除去するのに、複雑で、高価な機械的剥離 装置が必要である。このような複雑で、熟練を要する高

価な装置は、いうまでもなく、好ましくない。

【0015】さらにまた、マトリックス組成物が、たとえ、いつかは、組成物自体およびインキ層の健全性を損わずに除去可能になるとしても、とても完全とはいえない状態で除去しうるのであれば、それは決して最適の状態ではない。ロールから引裂かれ、破られ、またはばらばらになったある長さの「スコッチテープ」を除去するのと同様に、マトリックス組成物の断片を剥ぎ取る不便さは、容易に想像することができる。

[0016]

.*

【課題を解決するための手段】

発明の要約

ところで、前記欠点をそれぞれ克服する一夜型の液状光ファイバマトリックス組成物を配合しうることを見出された。該組成物は、化学溶剤や機械装置は不要で、有害な物質や微粒子は用いず、別の剥離コーティングをまず適用する必要はなく、かつ組成物自体とコーティングおよびインキを塗布した光ファイバとの間のインキ界面を損傷することなく、もっとも望ましくは、完全な状態で、組成物を、容易かつきれいに、コーティングおよびインキを塗布した光ファイバ表面から剥離することができる「完全剥離」マトリックスにすることができる諸性質のとくにバランスのとれた組み合わせを有するように配合される。

【0017】したがって、本発明は、一つの態様において、コーティングおよびインキを塗布した光ファイバをリボン形状に固定する放射線硬化可能な液状マトリックス組成物を提供し、該液状マトリックス組成物は、

(A)約20.0ないし約90.0重量パーセントの完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー;(B)約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モノマー1分子当り1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー;(C)約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥離剤;および(D)約0ないし約10重量パーセントの光開始剤を含み、前記重量パーセントはすべて(A)、(B)、(C)および(D)の総重量に対するものであり;さらに、該組成物

(D)の総重量に対するものであり;さらに、該組成物は、ビニルピロリドンを実質的に含まず;該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃で約10,000ないし約200,000psiまたはそれ以上(約70ないし約1,400MPa)であり;さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であり;さらに該組成物は、硬化すると、破砕もせず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから剥離可能であり;かつ、さらに該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない。

【0018】本発明は、他の態様では、所望の一定形状、たとえば概して平面状で、概ね平行な配列をなすコーティングを塗布しインキで着色した複数の光ファイバ 50

および該ファイバを埋封する一夜型の、液状放射線硬化可能な接着マトリックス組成物を硬化させた組成物を含む光ファイバアレーである。インキおよびコーティングを塗布した光ファイバを互いに所望の関係に並べて単体構造物とし、該構造物は、ファイバを所望の関係に並べ、ファイバに液状マトリックス組成物を適用して、ファイバをその中に埋封し、次いで硬化放射線に曝露して液状組成物を硬化させることによって生成する。マトリ

16

ックス組成物は、微粒状物質を実質的に含まず、ファイ 10 バ上のインキ被覆の健全性を失うことなく、かつまた溶 剤もしくは複雑な剥離装置を用いることなく、ファイバ から容易に剥離しうるという好ましい性質を有してい る。

【0019】本発明は、さらに他の態様において、光ファイバアレーの調製法である。該方法は、光ファイバを所望の(たとえば概ね平行の)配列に機械的に並べ;ファイバの周囲に前記マトリックス組成物を適用し;次いで、たとえば、好ましくは紫外線または電子ビームを用いてマトリックス組成物を硬化させて、ファイバを所望の配列に固定することを含む。

【0020】本発明は、さらに別の態様では、光ファイバアレーから硬化したマトリックスを、下層のファイバを損わずに、好ましくは単一構造体として除去する方法である。

【0021】好ましい態様の説明:

<u>剥離可能な接着リボンおよび剥離可能なマトリックス組</u> 成物

本発明は、一つには、たとえば、コーティングおよびイ ンキを塗布した光ファイバをリボン形状または他の所望 の形状に固定する放射線硬化可能な液状マトリックス組 成物に関する。マトリックス組成物は、硬化すると、と りわけ次の諸性質をもたなければならない:防湿性:耐 溶剤性;極めて剥離しやすさ;耐ブレイクアウト破壊 性;低揮発分、低抽出物および低浸出物含量;粒状物の ないこと;ヒトまたは硬化組成物にとって有害な成分の ないこと:放射線照射による迅速硬化:ならびに長期に わたる熱酸化および加水分解安定性。該組成物は無黄変 性でなければならない。該組成物の若干硬質硬化で、破 断点伸びが大きくかつすぐれた剥離性をもたなければな らない。該組成物は、硬化すると、破砕もせず、また下 層のファイバからインキを剥ぎ取ることもなく、該ファ イバから剥離可能でなければならない。該組成物は、ま た、「ケーブル化」の間の破壊に対する抵抗性をもつ必 要がある。ケーブル化とは、複数のリボンを一体となる ように集合させてケーブルとする方法を述べるのに使用 する用語である。

【0022】マトリックス物質は、少なくとも三つの基本的な必須成分を含み、紫外線硬化をもくろむ場合には、少なくとも下記四成分を含む。

(a) 完全脂肪族ウレタンアクリレート;

- (b) 上記と反応性ある I 種以上のモノマー:
- (c)剥離剤;および
- (d)場合により(紫外線硬化可能な組成物の場合に

は) 光開始剤。

:

【0023】必須成分

A. ウレタンアクリレートオリゴマー

第一の成分は完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマ ーである。該成分は脂肪族ポリイソシアナートと反応し て、アクリレート化される脂肪族ポリエーテルポリオー ルを原料とするのが好ましい。もしくは、該成分は硬化 したコーティングに悪影響を及ぼさない主鎖を原料とす ることができる。他の適当な主鎖の例には炭水化物ポリ オール、ポリカーボネートポリオール、ポリイソシアナ ートポリオール、およびこれらの混合物がある。しか し、概して、耐溶剤性が良好で、比較的安いのでポリエ ーテルポリオール主鎖が好ましい。

【0024】この成分は、硬化したコーティングに良好 な耐熱性および耐加水分解性を付与し、かつ多少不黄変 性であるために選択される。

【0025】完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマ ーは、(A)ないし(D)成分の総重量を基準とするマ トリックス物質(組成物)の約20ないし約90重量パ ーセントを占める。(A)成分は、(A)ないし(D) 成分の総重量を基準とする組成物の好ましくは約30な いし約80重量%、より好ましくは約50ないし約75 重量パーセントを占める。約20重量パーセント未満の この成分を用いると、たわみ性、破断点伸び、および全 般的な靭性が悪くなる。約90重量パーセント以上を使 用すると、組成物の粘度が望ましくないほど高くなっ を用いないと、液状マトリックス物質を適用するのが困 難になることがある。

【0026】本発明に使用する完全脂肪族オリゴマー (A)は(i)脂肪族ポリオール;(i i)脂肪族ポリイ ソシアナート;および(iii)反応性末端を付与するこ とができる末端封鎖モノマーの反応生成物である。

【OO27】ポリオール(i)は、硬化しても、組成物 の性質に悪影響を及ぼさない脂肪族ポリオールであるこ とができる。この場合もまた、例にはポリエーテルポリ オール:炭化水素ポリオール:ポリカーボネートポリオ 40 ール;ポリイソシアナートポリオール;およびこれらの 混合物がある。制限するか、好ましくは除外する必要が あるポリオールにはポリエステルまたはエポキシ主鎖が ある。

【0028】オリゴマー成分は、ポリエステルを原料と する極く少量のウレタンアクリレート類を含むことがで きるが、最高の長期安定性のためには、前記種類のオリ ゴマーのみを含むのが好ましい。

【0029】典型的なポリエーテルポリオールは、炭素 原子が1ないし約12個の直鎖または分枝鎖状アルキレ 50

ンオキシドを原料とする。ポリエーテルポリオールは業 界で公知の方法で調製することができる。該ポリエーテ ルポリオールは、ASTMD-3592に従い、蒸気圧 浸透圧法(VPO)により測定して、ポリエーテルポリ オールを原料とする全オリゴマーに、約6,000ドル トン以下、好ましくは約5.000ドルトン以下、より 好ましくは約4,000ドルトン以下の分子量を付与す るだけの数平均分子量(Mn)を有するのが好ましい。 該ポリエーテルには、これに限定されないけれども、ポ リテトラメチレンポリオール、ポリメチレンオキシド、 ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ

18

【0030】使用可能な典型的な炭化水素ポリオールに は、これに限定されないけれども、分子量が600ない し4、000の直鎖状または分枝鎖状炭化水素ポリマ ー、たとえば、完全または部分水素化1,2ーポリプタ ジエン;9ないし21のヨウ素価に水素化した1,2-ポリブタジエン;および完全または部分水素化ポリイソ ブチレンを原料とするものがある。不飽和炭化水素ポリ オールは、それからつくったオリゴマーが硬化時に、酸 化されやすいために望ましくない。

ブチレンオキシド、およびこれらの混合物がある。

【0031】典型的なポリカーボネートポリオールに は、これに限定されないけれども、ジアルキルカーボネ ートと、場合によりアルキレンエーテルジオール類と共 重合させたアルキレンジオールとの反応生成物がある。 【0032】ポリイソシアナート成分(ii) は非芳香族 である。芳香族ポリイソシアナート類を原料とするオリ ゴマーは硬化したコーティングを黄変させる。炭素原子 が4ないし20個の非芳香族ポリイソシアナートを用い て、アプリケーションダイを加熱するような特別の設備 30 ることができる。適当な飽和脂肪族ポリイソシアナート 類には、これに限定されないけれども、イソホロンジイ ソシアナート;ジシクロヘキシルメタンー4.4′ージ イソシアナート;1,4ーテトラメチレンジイソシアナ ート;1、5ーペンタンメチレンジイソシアナート; 1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート;1,7-ヘ プタンメチレンジイソシアナート;1,8ーオクタメチ レンジイソシアナート;1,9-ノナメチレンジイソシ アナート: 1, 10ーデカメチレンジイソシアナート: 2, 2, 4ートリメチルー1, 5ーペンタメチレンジイ ソシアナート;2,2'ージメチルー1,5ーペンタメ チレンジイソシアナート;3-メトキシー1,6-ヘキ サメチレンジイソシアナート;3ープトキシー1,6ー ヘキサメチレンジイソシアナート;オメガ,オメガ'ー ジプロピルエーテルジイソシアナート;1、4ーシクロ ヘキシルジイソシアナート; 1, 3-シクロヘキシルジ イソシアナート:トリメチルヘキサメチレンジイソシア ナート:およびこれらの混合物がある。極く少量の芳香 族ポリイソシアナート類は使用できるけれども、エージ ングさせると長期安定性が幾分悪くなることがある。

【0033】ヒドロキシル末端ポリオールとジイソシア

•

ナートとの反応速度は100ないし200ppmの量の触媒を用いて増大させることができる。適切な触媒には、これに限定されないけれども、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジー2ーへキソエート、オレイン酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、オクタン酸鉛、アセト酢酸第一鉄、およびトリエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルエチルアミン、モルホリン、トリエチルでミン、バージメチルでシン、トージメチルベンジルアミン、トージメチルラウリルアミンのようなアミン類、ならびにこれらの混合物がある。

【0034】末端封鎖モノマー (iii) は、少なくとも 1個の反応性末端を付与することができ、好ましくはアクリレートまたはメタクリレート末端を与えるモノマーであることができる。末端封鎖モノマーとして使用可能な適当なヒドロキシル末端化合物には、これに限定されないけれども、ヒドロキシアルキルアクリレート類またはメタクリレート類、たとえばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等がある。

【0035】とくに好ましい末端封鎖モノマーはヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレートである。

【0036】ポリオール、ジイソシアナートおよび末端 封鎖モノマーのモル比はほぼ1:2:2が好ましい。

【0037】本発明の(A)成分として適当な若干の市販のオリゴマーには、これに限定されないけれども、次のものがある。

【0038】1.ペンシルベニア州、AmblerのHenkel Corporation製Photome r[™]6008。ポリエーテルポリオール、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、およびヒドロキシエチルアクリレートよりつくった脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー。該アクリレートは数平均分子量が約1,50ドルトンである。該品はトリプロピレングリコール

ジアクリレートを希釈剤とするオリゴマー溶液として販売されている。

20

【0039】2. これもHenkel Corporation製PhotomerTM6019。ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートの代りにイソホロンジイソシアナートを原料とする以外は前記に全く類似。

【0040】3. これもHenkel Corpora Lion製Photomer™6010。ポリエーテル ポリオール、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート およびヒドロキシエチルアクリレートからつくった脂肪 族ウレタンオリゴマーをトリメチロールプロパントリエ トキシトリアクリレートで希釈したもの。該品の数平均 分子量は約1,500ドルトンである。

【0041】4. ペンシルベニア州、ExtonのSartomer Company製Sartomer CN983。飽和炭化水素ポリオールを原料とする脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーで平均アクリレート官能性が2.0である。

【0042】5. これもSartomer Company製Sartomer CN985。これも炭化水素ポリオール基脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーで、平均アクリレート官能性が2. 3である。

【0043】6. これもSartomer Company製Sartomer CN980および981。いずれもポリエーテルを主鎖とする脂肪族ウレタンアクリレート。

【0044】7. ミズーリ州、Versaillesの Echo Resins an Laboratory 製Echo Resins ALU-350シリーズの 30 樹脂、すなわち350、351、352、353および 354。すべてポリテトラメチレンポリオール基アクリ レート化脂肪族ウレタンオリゴマーで、シリーズ中数字 が大きくなるにつれて分子量および粘度が増してモジュ ラスが低下する。このシリーズの樹脂のいくらかの物理 的性質を次表に要約する。

[0045]

【表 1 】

ALU-350	ALU-351	ALU-352	ALU-353	ALU-354
---------	---------	---------	---------	---------

密度@ 20t(g/cm ⁸)	1. 052	1. 048	1. 027 1.	019	1.019
(lbs/gal)	8. 76	8. 73	8. 55	8. 49	8. 49
屈折率	1. 496	1. 492	1. 478 1.	468	1.460
粘度@78° F(cps)	320,000	120.000 ワックス	ワックス ワ	ックス	
@140°F(cps)	7.300	5, 400	8. 900 21	1.750	30.000-
•					40, 000
色ガードナー	<1	<1	<1	<1	<2
官能性	2	2	2	2	2
硬化収缩百分率 3.6	2. 8	1. 7	1. 3	1.1	
数平均分子量	1. 390	1, 410	2. 300	3. 5 50	4. 880

【0046】概して、このシリーズの低分子量の各員は、蝋質が少なくて作業しやすく、かつ該員を含む組成物は遭遇することがある溶剤に接触しても膨潤しにくい 20ので好ましい。該オリゴマーのメタクリレート相当物も同様に適切である。

【0047】8. フロリダ州 OrlandoのPol ymer Systems Corporationか ら入手可能なポリエーテル主鎖を原料とする Purel ast (登録商標) 脂肪族ウレタンアクリレートオリゴ マー。適当なPurelas t[™]オリゴマーには56 6、566A、569、569A、586、586A、 590、590A、595、595A、597、597 A、598および598Aがある。このオリゴマーのシ 30 リーズはシリーズ中数字が大きくなるにつれて、モジュ ラスが増大する。該オリゴマーは二官能性(添字なし) または一官能性(添字「A」)である。該オリゴマー は、イソボニルアクリレートをそれぞれ7%および10 %含む597Aおよび598A以外はすべて純品で販売 されている。このグループの中で、とくに好ましいのは Purelas t[™]590、595、597および59 8であるが、それは髙モジュラスの硬化マトリックスを もたらすからである。これらオリゴマーのメタクリレー ト類似体も同様に適当である。

【0048】9. コネチカット州、WinstedのBomar Specialtes製BR-372、BR-543、BR-571、BR-582。すべてポリエーテル主鎖の脂肪族ウレタンアクリレート。

【0049】10. ジョージア州、SmyrnaのUCB Chemicals Corporation製のEbecryl^{IM}8800、Ebecryl^{IM}270、およびEbecryl^{IM}4826の各オリゴマー。すべてポリエーテルを原料とする脂肪族ウレタンジアクリレートオリゴマー。

【0050】Ebecryl「18800オリゴマーのエトキシエトキシエチルアクリレートで10%希釈され、65℃の粘度が8,000-18,000cpsで、ガードナーカラーインデックスは最大2である。密度は8.75ポンド/ガロンで、理論的分子量は1,700である。硬化すると、引張強さが、3,150psi、引張伸びが83%で、ガラス転移温度は48℃である。【0051】Ebecryl「1270オリゴマー(以前はEbecryl「14826オリゴマーとして販売され

はEbecry1[™]4826オリゴマーとして販売されていた)は希釈剤モノマーを含まず、60°Cの粘度が2,500-3,500cpsで、ガードナーカラーインデックスは最大2である。密度は8.91ポンド/ガロン、理論的官能性は2、理論的分子量は1,500である。硬化すると、引張強さが1,200psi、引張伸びが87%で、ガラス転移温度は-27°Cである。これらオリゴマーのメタクリレート相当物も使用することができる。

【0052】11. ニュージャージー州、Prince tonのMorton Thiokol Inc., M orton Chemical Division製U vithane「ZL-1178オリゴマー。ポリエーテル基脂肪族ウレタンアクリレート。このオリゴマーの粘度は、120°Fで55-75ポアズ、78°Fで700-800ポアズ、また硬化すると、引張強さが325psi、極限伸びが45%である。このモノマーのメタクリレート類似体も同様に使用することができる。

【0053】12.シリコーン変性ポリエーテル基脂肪族ウレタンアクリレートであって、純品で販売されているEbecryl 4842、およびシリコーン変性ではないが、ポリエーテル基脂肪族ウレタンアクリレートで、反応性溶剤として約15重量%の1,6-ヘキサンジオールジアクリレートを含有しているEbecryl

50 19-6264。いずれもジョージア州、Smyrn

.=

aのUCB Chemicals Corporation製。

【0054】13.米国特許第5,146,531号に開示され、本出願人に付与されたような炭化水素ポリオール基脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー。該特許の内容は、とくに本明細書に参考資料として収録してある。該オリゴマーは、分子量が600ないし4,000の線状または分枝鎖状炭化水素ポリマー、たとえば完全または部分水素化1,2一ポリブタジエン;9ないし21のヨウ素価まで水素化した1,2一ポリブタジエン;および完全または部分水素化ポリイソブチレンを原料とするものである。

【0055】 14. ミズーリ州、Versalline sOEcho Resins and Laborat ory製UV-530。ポリインシアナートを原料とする脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーで、該オリゴマーの分子量は約2500である。

【0056】15. さらに、さきに例示したような脂肪 族ウレタンアクリレートまたはメタクリレートオリゴマ ーは、クレームした組成物の好ましい性質が不利をもた らしさえしなければ適当と思われる。

【0057】本発明のオリゴマーを含有する硬化マトリックス物質の吸水率は約5重量%未満で、好ましくは約3重量%未満である。さらに、該物質は、室温下で約4時間ガソリン中に浸漬したときの膨潤度が、40%未満の長さ、好ましくは、少なくとも若干の態様において、約10%未満の長さでなければならない。

【0058】<u>B. 反応性モノマー</u>

組成物の第2の必須成分はモノマー1分子当り1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有し、かつ 30 適用条件に適した粘度があり、硬質硬化(高モジュラス)被膜を生成する反応性モノマーである。該モノマーは液状組成物全体の粘度を、ブルックフィールド粘度計して、スピンドル速度#34により25℃で測定して、25℃において、約1,000ないし約20,000cps(センチポアズ)、好ましくは約1,500ないし約15,000cps、より好ましくは約2,000ないし約15,000cpsの範囲に低下させることができる。もしもモノマーを含む液状マトリックス系が約20,000cpsよりも高い粘度を生じる場合にが約20,000cpsよりも高い粘度を生じる場合には、ある加工上の変更、たとえば液状マトリックスを通過させるダイを加熱すれば、使用することができる。

【0059】一官能および二官能性モノマーが、硬化すると、大きな破断点伸び値を示しやすい配合物を生成するので好ましいけれども、モノマーは一官能、二官能または三官能性であることができる。モノマーは直鎖状または分枝鎖状アルキル:環状;または部分芳香族であることができる。モノマーは、また、結局、硬化して、硬質の伸長可能な物質を生成する適当に低粘度の液体をもたらすモノマー混合物を含むこともできる。

【0060】モノマー成分は、成分(A)、(B)、(C)および(D)の総重量を基準とする液状組成物の約5.0ないし約50.0重量パーセント、好ましくは約10.0ないし約45.0重量パーセント、より好ま

しくは約15.0ないし約45.0重量パーセント、より好ましくは約15.0ないし約40.0重量パーセントを占める。モノマー成分(B)中の多官能性含量は、たわみ性を損わないほど少ないことが重要であり、すべてでは

24

ないにしても、ほとんどの場合、これにより、(A)、(B)、(C)および(D)の総重量に対して、約10.0重量パーセントという多官能モノマーの上限が与えられる。しかし、真の上限は、硬化時に、該モノマー

を含むマトリックス組成物がもたらすたわみ性と伸びによって決められる。すべてではないにしても一般に、10.0重量%を上回る多官能モノマーは使用する場合には、脆性によてたわみ性が損われるかもしれない。あるいはまた、組成物が多官能分を全く含まぬこともある。

【0061】モノマー成分(B)(すなわち、一官能および多官能性)の総量に関して、約5.0パーセント未満の(B)成分を使用する場合には、液状マトリックス組成物の粘度が高すぎて、コーティングおよびインキを塗布したファイバに楽に適用できないかもしれない。

【0062】上記の範囲内で、モノマー成分(B)とし て適当なものには、複数のアクリレートまたはメタクリ レート部分を有するモノマーがある。該モノマーは二官 能、三官能、四官能または五官能性であることができる が、硬化コーティングの橋かけ密度を増し、その結果、 脆性を生じることなくモジュラスを高めるためには、二 官能性が好ましい。(B)として有用な適切な多官能モ ノマーの例には、これに限定されないけれども、C₆-C12炭化水素ジオールジアクリレート類またはジメタク リレート類、たとえば 1, 6 - ヘキサンジオールジアク リレートおよび 1, 6 ーヘキサンジオールジメタクリレ ート;トリプロピレングリコールジアクリレートまたは ジメタクリレート;ネオペンチルグリコールジアクリレ ートまたはジメタクリレート;ネオペンチルグリコール プロポキシレートジアクリレートまたはジメタクリレー ト;ネオペンチルグリコールエトキシレートジアクリレ ートまたはジメタクリレート;およびこれらの混合物が ある。

40 【0063】(B)モノマーのさらに適当な例には、これに限定されないけれども、フェノキシエチル(メタ)アクリレート;フェノキシエチルプロポキシレート(メタ)アクリレート;フェノキシエチルプロポキシレート(メタ)アクリレート;またはモノマー含有組成物の屈折率を調節することが知られているモノマーの一種のような芳香族含有モノマーがある。該モノマーを1種以上を含む混合物も同様に適切である。あとの部類に属するモノマーはすでに参考資料として収録してある本出願人の'531号特許に開示され、記述されており、たとえばアクリ

ルまたはメタクリル)基を付与する部分;および(3) 炭化水素部分を含有することができる。

【0064】さらに炭化水素特性およびビニル基を含有する芳香族モノマーの例には、これに限定されないけれども、ポリアルキレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート類、たとえばポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート;ポリアルキレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート類、たとえばポリエチレングリコールノニルフ 10ェニルエーテルメタクリレートまたはポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレートまたはポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート;およびこれらの混合物がある。

【0065】該モノマーは、たとえば、日本国、東京の東亜合成化学工業(株)よりAronix「MM111、M113、M114およびM117という商品名で、またペンシルベニア州、AmblerのHenkel CorporationからPhotomer「M4003という商品名で入手可能である。

【0066】さらに、他の適当なモノマーには、直鎖状 または分枝鎖状で、アルキル部分に8ないし18個の炭 素原子を含むことができる炭化水素アルキルアクリレー ト類またはメタクリレート類、たとえばイソオクチルメ タクリレート;オクチルアクリレート;オクチルメタク リレート;デシルアクリレート;デシルメタクリレー ト;イソデシルアクリレート;イソデシルメタクリレー ト;ラウリルアクリレート;ラウリルメタクリレート; トリデシルアクリレート;トリデシルメタクリレート; パルミチンアクリレート;パルミチンメタクリレート; ステアリルアクリレート;ステアリルメタクリレート; セチルアクリレート;セチルメタクリレート;およびこ れらの混合物のようなアクリレート類およびメタクリレ ート類がある。これらの中、セチル、ラウリルおよびス テアリルアクリレートまたはメタクリレートがもっとも 望ましい。前記の短鎖長の一官能性モノマーの多くは適 当ではあるけれども、決して最適とはいえない伸びを示 す傾向があり、また該モノマーを含む硬化組成物は他の 組成物ほどきれいには剥離できないので好ましくない。

【0067】また、イソボニル(メタ)アクリレート;ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート;ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート;テトラヒドロフルフリルアクリレート;テトラヒドロフルフリルメタクリレート;およびこれらの混合物のような環状モノマーも適当である。該環状モノマーは大きな破断点伸び値を示し;硬質に硬化することができ;かつエージングすると良好な性能を示すが、インキを塗布した基質にあまりにもよく付着して最適の剥離が得られないので、補正が必要な組成物のバランスの調節を行うと思われる組成物を生成する傾向がある。

【0068】不適当なモノマーには n ービニルピロリド 50

ンやnービニルホルムアミドのような親水性モノマーがある。以前には、光ファイバのコーティング用として広く用いられていたNービニルピロリドンは、親水性であって、長期間水に浸漬すると、耐水性が極めて劣るので好ましくない。その上、最近、発がん性のあることが判明した。したがって、組成物はこのモノマーを実質的に含有してはならない。

26

【0069】好ましいモノマーには、フェノキシエチル(メタ)アクリレートの単独もしくは1,6ーへキサンジオールジ(メタ)アクリレート(HDODA)との混合物、または、本明細書に開示した屈折率修正タイプのモノマーの単独もしくはステアリルアクリレートのような直鎖状炭化水素アルキル(メタ)アクリレートとの混合物がある。さらに好ましいものはフェノキシエチルアクリレートと1,6ーへキサンジオールジアクリレートとの約5:1の比率の混合物である。

【0070】C. 剥離剤

さらに、本発明の組成物に必須のものは、硬化すると、インキを塗布した基質からの硬化組成物の剥離性に効果を示す1種以上の成分である。ある種の従来技術の適用とは異なり、剥離剤は、マトリックスの他の成分と密に混和して、「一液型」の均一系をもたらす。

【0071】剥離剤の重要な特徴は、全マトリックス組成物が、微粒状物質を実質的に含有してはならないので、剥離剤が微粒状ではないということである。「微粒状物質を実質的に含まない」とは、レーザー粒子カウント(laser particle count)で測定して、液体試料1グラム当り、5-25ミクロンのサイズの粒子を10個以下、25-50ミクロンサイズの粒子を10個以下、25-50ミクロン以上の粒子を1個以下、検知可能であることを意味する。

【0072】剥離剤(C)は、非反応性または反応性成分もしくは該両者の混合物を含むことができる。

【0073】適当な反応性剥離剤成分には、これに限定 されないけれども、すべてバージニア州、Hopewe ll@Goldschmidt Chemical C orporation, Tego Chemie Se rvice USA製のTegmerTM2100、22 00、2500および2600のようなアクリレート化 シリコーン類;コネチカット州、Wallingfor dのBYK-Chemie USA製BYK™371ア クリル官能性ポリエステル変性ジメチルシロキサン;ジ ョージア州、SmyrnaのUCB Chemical s Corporation製のEbecryl**35 0アクリレート化シリコーン:およびこれらの混合物が ある。上記のメタクリレート化相等物も同様に適当であ る。この部類には、また、ビニル官能性およびメルカプ ト官能性シリコーン類のみならず、アクリレート官能 性、メタクリレート官能性、ビニル官能性およびメルカ プト官能性フルオロカーボン類を含む他の適当な反応性

種もある。該反応性剥離剤成分は、硬化中に、マトリッ クス組成物中の他の反応性成分と結合する。

【0074】反応性剥離剤成分を用いる場合には、

(A) ないし(D) 成分の総重量に対して、約0.1な いし約15.0重量パーセント、好ましくは約0.25 ないし約10.0重量パーセントを使用する。

【0075】適当な非反応性剥離剤成分には、これに限 定されないけれども、すべてコネチカット州、Danb ury OOSi Specialties, Incor poated製の、界面活性剤Silwet™L-76 02およびL-7604アルキルペンダントシリコーン コポリマーならびにCoatosi!™3500、35 01および3573シリコーンコポリマー;ミシガン 州、MidlandのDow Corning Cor poration製DC-57シリコーンコポリマー; ならびにこれらの混合物のようなシリコーンコポリマー がある。また、これに限定されないけれども、パラフィ ンもしくはミクロクリスタリンワックスまたは他の非微 粒状物質、または非反応性フルオロカーボン類を含む炭 化水素剥離剤も適当である。

【0076】非反応性剥離剤成分を用いる場合には、組 成物中比較的少量、すなわち、(A)ないし(B)成分 の総重量に対して、約0.05ないし約2.0重量パー セント、好ましくは約0.1ないし約1.0重量パーセ ントの量を使用する。

【0077】総体的に、約0.05パーセント未満の剥 離剤(C)を使用する場合には、付着があまり強すぎ て、好ましくない剥離や好ましくないピール性が生じる ことがある。しかし、反応性剥離剤を用いる場合のよう ると、液体中に不相溶性、したがって、結果的に硬化マ トリックス組成物中に欠陥の生じることがある。

【0078】非反応性剥離剤を用いる場合には、硬化組 成物中の揮発分、抽出物や浸出物の量をできるだけ少な く抑えるために、剥離剤が少量、すなわち好ましくは組 成物の2. 0パーセント未満で有効であるのが極めて望 ましい。

【0079】シリコーン剥離剤は、容易なスプール巻き やケーブル化の助けになる摩擦係数を改善するので好ま しい。

【0080】好ましい剥離剤は、約1:4の比のアルキ ルペンダントシリコーンコポリマーのような非反応性剥 離剤とアクリレート官能性ポリエステル変性ジメチルシ ロキサンのような反応性剥離剤との混合物、または(反 応性)アクリレート化シリコーン単独である。

【0081】D. 光開始剤

マトリックス組成物の第4成分は光開始剤である。この 成分の必要性はマトリックス組成物の意図する硬化方式 による。すなわち、紫外線硬化させようとするのであれ ば光開始剤が必要であり;電子ビームで硬化させようと 50

するのであれば、該物質は光開始剤を実質的に含まなく てよい。

28

【0082】紫外線硬化の態様において、光開始剤は、 少量ではあるが放射線硬化を促進させるのに有効な畳を 用いる場合に、マトリックス組成物の早期ゲル化を生じ ることなく適度の硬化速度をもたらさなければならな い。さらに、光開始剤は硬化マトリックス物質の光学的 透明性を損なってはならない。さらにまた、光開始剤自 体、熱に安定で、非黄変性があり、かつ効果的でなけれ ばならない。

【0083】適当な光開始剤には、これに限定されない けれども、次のものがある:ヒドロキシシクロヘキシル フェニルケトン;ヒドロキシメチルフェニルプロパノ ン;ジメトキシフェニルアセトフェノン;2ーメチルー 1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ プロパノンー1;1-(4-イソプロピルフェニル)-2ーヒドロキシー2ーメチルプロパンー1ーオン;1-(4ードデシルフェニル) -2-ヒドロキシ-2-メチ ルプロパンー1ーオン;4-(2-ヒドロキシエトキ シ)フェニル(2ーヒドロキシー2ープロピル)ケト ン:ジエトキシアセトフェノン;2,2ージー第二級プ トキシアセトフェノン:ジエトキシーフェニルアセトフ ェノン;ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2. 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド;2. 4. 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオ キシド;2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフ ェニルホスフィンオキシド;およびこれらの混合物。

【0084】光開始剤は、組成物の重量を基準にし、 (A) ないし(D) 成分の総重量に対して、組成物の約 に、約15.0パーセントを上回る(C)成分を使用す 30 0ないし約10.0重量パーセントを占める(Oパーセ ントは非紫外線硬化の態様を表わす)。紫外線硬化可能 な態様では、光開始剤は、(A)ないし(D)を基準に して、組成物の約0.5ないし約10.0重量パーセン トを占める。光開始剤の量は、使用時に、(A)ないし (D) 成分の総重量に対して約1.0ないし約6.0パ ーセントであるのが好ましい。とくに好ましい光開始剤 は、ニューヨーク州、ArdsleyのCibaーGe igy Corp. からIrgacure184として 供給されるようなヒドロキシシクロヘキシルフェニルケ トンである。

> 【0085】光開始剤は、指定量を用いるとき、硬化速 度が、線量対モジュラス曲線で測定して、1. O J/c m^2 未満、好ましくは0. $5 J / c m^2$ 未満になるように 選ぶ必要がある。

【0086】任意成分

マトリックス物質は、また後述の1種以上の任意成分を 含むことができる。

【0087】成分中の任意の1種類には種々の安定剤ま たは酸化防止剤(E)がある。未硬化コーティングの貯 蔵寿命(貯蔵安定性)を向上させるだけでなく、また硬

40

化コーティングの熱および酸化安定性を高めるために、 組成物中に 1 種以上の安定剤または酸化防止剤を包含させることができる。適当な安定剤の例には、ジエチルエタノールアミンおよびトリヘキシルアミンのような第三級アミン類;ヒンダードアミン類; 有機ホスフィット類;ヒンダードフェノール類;これらの混合物等がある。使用可能な酸化防止剤の若干の特定の例には、オクタデシルー3ー(3',5'ージ第三級ブチルー4'ーヒドロキシフェニル)プロピオネートのようなプロピオネート類ならびにチオジエチレンビス(3,5ージ第三級ブチルー4ーヒドロキシ)ヒドロシンナメートおよびテトラキス [メチレン(3,5ージ第三級ブチルー4ーヒドロキシヒドロシンナメート)] メタンのようなヒドロキシヒドロシンナメート)] メタンのようなヒド

【0088】安定剤または酸化防止剤を用いるときには、該物質は、(A)ないし(D)成分の総重量に対して約0.1ないし約2.0重量パーセントの量を含むことができる。該物質は、(A)ないし(D)成分の総重量に対して、約0.5ないし約1.5重量パーセントの範囲を含むのが好ましい。安定剤または酸化防止剤の望20ましい性質には非移行性(恐らく極性が小さいために助長される)がある。好ましい酸化防止剤は、ニューヨーク州、ArdsleyのCidaーGeigyCorporation製のIrganox1035のようなチオジエチレンビス(3,5ージ第三級ブチルー4'ーヒドロキシ)ヒドロシンナメートである。

【0089】本発明の組成物の性質

ロシンナメート類がある。

本明細書で規定する未硬化組成物は、ブルックフィール ド粘度計 LVT型を用い brpm、# 34 スピンドルで 25 C において測定した粘度が 25 C で約 1 , 000 な 000 せンチポアズ、好ましくは約 1 , 5 000 ないし約 15 , 000 センチポアズ、より好ましく は約 2 , 000 ないし約 10 , 000 センチポアズ な ければならない。 C アは、たとえば、ゲルマニウムまたはリンのければならない。

【0090】本発明にしたがって調製して硬化させるマ トリックス物質は、引張モジュラスが25℃で約10. 000ないし約200, 000psi(約70ないし約 1, 400MPa);好ましくは約25,000ないし 約175,000psi(約170ないし約1,200 MPa):より好ましくは約40,000ないし約1 5, 000psi(約275ないし約1, 000MP a) (ASTM D-882による);ガラス転移温度 が約110℃未満(ピーク);破断点伸びが少なくも2 0%、好ましくは少なくも40%(ASTM D-88 2による) ;引張(破壊) 強さが少なくも約1,000 psi、好ましくは少なくも約2,000psi(AS TM D-882による):インキからの良好な剥離 (すなわち、後記の180°ピール試験を行うのに概し て約1-2グラムくらいの力を要す);表面低粘着;迅 速硬化;ならびに長期にわたりすぐれた熱酸化および加 *50*

水分解安定性でなければならない。

【0091】高モジュラスと高破断点伸びとの前記の組合せは、ファイバから剥ぎ取ったときに破砕しないコーティングをもたらし、好ましい態様では完全な単一構造物として、まずコーティングを破砕せずに、容易かつ完全に除去することができる「完全剥離」マトリックス物質を生成する要因と考えられる。

30

【0092】光ファイバ接着リボンアレー

本発明は、さらに、光ファイバ接着リボンアレーに関す る。光ファイバアレーは一般に、所望の形状、たとえば 平行で平面的または他の所定の配列に埋封されて固定さ れたインキおよびコーティングを塗布した複数の光ファ イバ、およびファイバが埋封される一液型、液状の放射 線硬化可能なマトリックス組成物を硬化させた組成物を 含む。インキおよびコーティングを塗布した光ファイバ は互いに所望の関係に配設されて単一構造物となり、該 構造物は、所望の関係にファイバを並べ、ファイバに液 状マトリックス組成物を適用して、組成物中にファイバ を埋封し、次に、硬化放射線に曝露して液状組成物を硬 化させることによって生成する。マトリックス組成物 は、硬化すると、使用中はファイバに付着しているが、 被覆した光ファイバ上のインキ層の健全性を実質的に損 わず、またインキ層を溶剤でまず溶解または軟化させる 必要なしに、好ましくは完全な状態で、インキ層から容 易に剥離することができる。

【0093】リボンアレーの一部である光ファイバは、マトリックス組成物中に結合される前に一回か二回コーティングを塗布され、かつその表面にインキ層を含有して、リボン中の他のファイバからそれぞれ識別可能なようにされている業界では公知のものである。

【0094】被覆される光ファイバは、たとえば、ガラスコアおよびガラスクラッド層を含むことができる。コアは、たとえば、ゲルマニウムまたはリンの酸化物をドーピングしたシリカを含むことができ、クラッド層はフルオロシリケートのような純粋またはドーピングしたシリケートを含むことができる。もしくは、ファイバはポリマークラッドシリカガラスコアを含むことができる。該ポリマークラッドの例にはポリジメチルシロキサンのようなオルガノシロキサン類またはフッ素化アクリルポリマーがある。

【0095】ファイバコーティングは業界では公知のタイプのコーティングであり、放射線、たとえば紫外線で硬化させるのが好ましい。コーティング組成物は一層または二層を含むことができ、ウレタンジアクリレート類のような硬化したアクリレートまたはメタクリレート成分を含むことが多い。適当な二次コーティングは、たとえば、ポリエステルウレタンアクリレートオリゴマー;イソボニルアクリレート;光開始剤;および安定剤を含むことができる。

【0096】前述のように、光ファイバリボンを無理な

くらくに接続するためには、色でコード化することによって個々のファイバを識別することが望ましい。最外のファイバコーティング層に着色剤を添加することはできるけれども、適用するに用いる装置にコーティングの色がつくので、使用する各色のインキを供給するには、多数組の線引きおよびコーティング装置が必要となるので、これは実際的ではない。

【0097】したがって、業界で公知の手段によって、個々のファイバを識別するのに、光ファイバコーティングの上に異なる色のインキ含有層を塗布するのがより有効である。適用されるこのインキ組成物は、現実に様々であることができるが、一般にはビニル系であって、放射線硬化系または溶剤系を含むことができ、かつ、たとえば1種以上の有機または無機顔料;ビニルコポリマー;合成シリカ;および、場合により、有機溶剤を含むことができる。インキ組成物の厳密な性質はマトリックス中の付着性に影響を及ぼす成分の量および性質に影響がある。

【0098】ファイバを結合する硬化マトリックス組成物は、本発明を構成するような組成物、すなわち、

(A) 約20.0ないし約90.0重量パーセントの完 全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー;(B)約 5. 0ないし約50. 0重量パーセントの、モノマー1 分子当り 1 個以上のアクリレートまたはメタクリレート 部分を有する反応性モノマー; (C)約0.05ないし 約15.0重量パーセントの剥離剤;および約0ないし 約10重量パーセントの光開始剤の硬化生成物を含む組 成物で、前記重量パーセントはすべて(A)、(B)、 (C)および(D)の総重量に対するものであり、さら に、該組成物はnービニルピロリドンを実質的に含ま ず;さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラス が、25℃において、約10,000ないし約20,0 00psi(約70ないし約1,400MPa)であ り;さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少な くとも20%であり;さらに該組成物は、硬化すると、 破砕もせず、またインキおよびコーティングを塗布した ファイバから実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該 ファイバ上のインキから剥離可能であり;かつ、さらに 該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まな い。

【0099】リボン構造物の一種、および該リボンからつくった光ファイバアレーが、参考資料として本明細書に収録してあるJacksonらの米国特許第4,900,126号に記載されている。

【0100】光ファイバ接着リボン集成体の調製法本発明は、別の態様において、光ファイバ接着リボン集成体の調製法を含む。大まかにいえば、該方法は、コーティングおよびインキを塗布したファイバを互いに所望の(すなわち、概して平らで、概して平行の)配列に機械的に並べ;ファイバの周りに液状マトリックス組成物

を適用し、次いで液状マトリックス組成物を硬化させ て、ファイバを所望の配置に固定することを含む。

32

【0101】ファイバに液状マトリックス組成物を適用 する適当な、しかし非限定的な方法は次の通りである。 前記のように、または業界で公知の任意の方法でコーテ ィングを塗布し、次にインキを塗布した光ファイバを使 用することができる。光ファイバは、所望の形状(たと えば、お互いに概ね平行で、概して平らな配列)に機械 的に並べることができる。液状マトリックス組成物は、 通常の手段により、すなわち、ファイバを該物質のバッ ト中に浸漬するか、またはマトリックス物質をファイバ の上に注ぐかもしくは押出すか、またはマトリックス物 質を加圧ダイに通すことによって、ファイバの周囲に適 用することができる。いったん、液状マトリックス組成 物を、ファイバの周りに実質的に均一に適用すると、好 ましくは紫外線照射によるか、または電子ビームによっ て該組成物を放射線硬化させることができる。場合によ り、得られた複合体を裏返して、それにさらにマトリッ クス組成物を適用し、そのマトリックスを再び前記のよ うに硬化させることができる。得られたリボンは所望の 配列(すなわち、概ね平行で、概して平ら)に接着して 固定したファイバを含む。

【0102】<u>光ファイバアレー中に存在するコーティン</u> グおよびインキを塗布した光ファイバから接着リボンマ トリックス組成物を除去する方法

本発明は、別の態様において、光ファイバアレー中に存 在するコーティングおよびインキを塗布した光ファイバ から接着リボンマトリックス組成物を除去する方法を含 み、該マトリックス組成物は、組成物自体または下層の 30 コーティングおよびインキを塗布したファイバの健全性 を損わずに除去され、該マトリックス組成物は(A)約 20.0ないし約90.0重量パーセントの完全脂肪族 ウレタンアクリレートオリゴマー; (B)約5.0ない し約50.0重量パーセントの、モノマー1分子当り1 個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有す る反応性モノマー; (C)約0.05ないし約15.0 重量パーセントの剥離剤;および(D)約0ないし約1 0 重量パーセントの光開始剤の硬化反応生成物を含み、 該重量パーセントはすべて(A)、(B)、(C)およ 40 び(D)の総重量に対するものであり、さらに該組成物 はnービニルピロリドンを実質的に含まず;さらに該組 成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において 約10,000ないし約200,000psi(約70 ないし約1、400MPa)であり;さらに該組成物 は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であ り;さらに該組成物は、硬化すると、破砕もされず、ま たインキおよびコーティングを塗布したファイバから実 質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のイ ンキから剥離可能であり;かつ、さらに、該組成物は、 硬化時に、微粒状物質を実質的に含まないようなもので

ある。

【0103】本組成物は、従来技術のマトリックス組成物とは異なり、化学溶剤または機械装置の必要もなく:好ましくない物質や微粒子を用いることもなく;さらに、組成物自体とコーティングおよびインキを塗布した光ファイバとの間のインキ界面を損わずに、好ましくは完全な状態で、容易かつきれいに除去することができる。

【0104】基質のコーティング

コーティングおよびインキを塗布した光ファイバのマト 10 ない。 リックス物質として用いるためにコーティング組成物を さきに例示したけれども、該組成物は、基質(たとえ ば、たわみやすい基質)を被覆または結合することを望 む態様、さらにコーティングを、基質、とくにインキ被 覆基質から容易に剥離することができる態様においても 有用なことを理解しなければならない。該基質の例に は、これに限定されないけれども、インキを塗布したガ ラス、金属またはプラスチックがある。たとえば、本発 明の組成物は、エレクトロニクスや他の業界で使用でき るような、供給業者を識別するため、または印刷面を一 20 時的に保護したいと思う態様において、ロゴを印刷した ガラスやプラスチック基質の剥離コーティングとして用 いることができる。たとえば、輸送中にロゴをそのよう な剥離コーティングで保護することができ、該コーティ ングは取引先が除去することができる。したがって、本 発明は、さらに大まかにいえば、基質を被覆する放射線 硬化可能なコーティング組成物であって、該コーティン グ組成物は、(A)約20.0ないし約90.0重量パ ーセントの完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマ ー; (B) 約5.0ないし約50.0重量パーセント の、モノマー1分子当り1個以上のアクリレートまたは メタクリレート部分を有する反応性モノマー;(C)約 0.05ないし約15.0重量パーセントの剥離剤;お よび(D)約0ないし約10重量パーセントの光開始剤 を含み、該重量パーセントはすべて(A)、(B)、

(C) および(D) の総重量に対するものであり、さら

34

に該組成物はnービニルピロリドンを実質的に含まず; さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約10,000ないし約200,000ps i (約70ないし約1,400MPa)であり; さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であり; さらに該組成物は、硬化すると、破砕もせず、また基質から、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該基質上のインキから剥離可能であり; かつ、さらに、該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない。

[0105]

【実施例】以下の実施例は本発明をさらに具体的に説明するのに役立つ。該実施例および本出願書中他のところにおける部および百分率はすべて、乾燥固形分を基準とする重量単位のものであって、温度のすべて、とくに指定のない限り摂氏度単位のものである。すべての実施例において、硬化速度は、A309型光バグ付国際光線IL745-A放射計(International Light IL745-A radiometer with model A309 lightbng)を用いて測定した。実施例および本出願書の他のところにある「モジュラス」および「インストロンモジュラス」という用語は引張モジュラスを指す。また、とくに指定のない限り、粘度はブルックフィールド粘度計LVT型でbrpm、#34スピンドルを用い、25℃において測定する。

【0106】重量パーセントが(A)ないし(D)成分の総重量に関連する本出願書の他の部分とは異なり、実施例中の重量部は、必須および任意の両成分をすべて含む実施例中に記載する総組成物に関連するものである。実施例中の任意成分は星印(☆)で区別する。例示したコーティングが、光ガラスファイバリボンアレーの商業的に受け入れられる接着マトリックスに対する厳しい要件を満たそうとするならば、任意成分を使用する必要があるかもしれない。

【0107】実施例1

硬化して完全剥離接着リボンマトリックスとなるマトリックス組成物

成分

重量パーセント

PhotomerTM6008。ペンシルベニア州、AmblerのHenkel Corp. 製。脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー。ポリエーテルポリオール:ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートおよびヒドロキシエチルアクリレートの反応生成物をトリプロピレングリコールジアクリレートで希釈したもの(A)

63.81

AgeflexTMPEAフェノキシエチルアクリレートモノマー。ニュージャージー州、Old BridgeのCPS Chemical Company、Inc. 製(B) 25.001.6-ヘキサンジオールジアクリレート(HDODA)モノマー。ジョージア州、SmyrnaのUCB

Chemicals Corporation製。(B) Silwet[™]界面活性剤L-7602 アルキルペンダント (加水分解不能な)シリコーンコポリマー。分子量3,000。 コネチカット州、DamburyのUnion Carbide Corp. 製。(C)

0. 25

36

5. 00

BykTM-371 アクリル官能性ポリエステル変性ジメチル シロキサンのキシレン溶液。コネチカット州、Walling fordのBYK-Chemie USA製。(C) Irgacure-184ヒドロキシシクロヘキシルフェニル ケトン光開始剤。ニューヨーク州、ArdsleyのCibaー Geigy製。(D)

0.94

第三級プチルー4ーヒドロキシ)ヒドロシンナメート酸化防止剤、 4. 00

安定剤。Ciba−Geigy製☆

1. 00

若干濁った生成(未硬化)配合物は粘度が6220cp s(ブルックフィールド粘度計しVT型で、brpm、 #34スピンドルを用い25℃で測定)、密度が9.2 8 lb/gal (1. 11g/cm³) であった。そ の屈折率は25℃で1. 4977であった。

【0108】未硬化配合物の経時的粘度変化の関数とし ての貯蔵寿命を、蓋付き4オンスのガラスジャーの中に 50グラムの液体試料を秤取し、200°F(93℃) のオーブン内で16時間加熱することにより測定した。 粘度変化は7.9%と得られた。

【0109】未硬化マトリックス組成物を基質に適用し た。基質は平らなガラスシートを含み、その表面に厚さ が約6-7ミルの放射線硬化型コーティングを有し、そ の上に厚さ約1ミルのインキ層がオーバープリントされ ていた。とくに、放射線硬化型コーティングはBord en. Inc. から9MKU70456という名称で液 30 状で市販され、ウレタンアクリレートを原料とする二次 コーティングであった。液状二次コーティングの放射線 硬化後に、この被膜の上にインキコーティングを適用し た。白色のこのインキは紫外線硬化型アクリレート基フ アイバオプティックインキを含んでいた。該インキはコ ーティングおよびインキを塗布した基質に白色を付与し た。

【0110】コーティングおよびインキを塗布した基質 に、前記のマトリックス組成物を、Bird アプリケ ータを用い、約2.5ないし3ミルのコーティングとし 40 て適用した。該組成物を、1インチ当り200ワットの 中圧水銀灯を用いて空気中で O. 7 J/c m²で紫外線 硬化させた。硬化二次コーティング/硬化インキ/硬化 マトリックスを含むサンドイッチをガラスから剥ぎ取っ た。このサンドイッチを「ドローダウン」という。

【0111】硬化マトリックス組成物の付着性は次のよ うに行うピール試験によって測定した。ドローダウン試 料を長さ方向に2つの1インチのストリップに切断し た。その端部に、片刃のかみそりの刃を用いて、ドロー ダウンのインキ/二次コーティング部分からマトリック 50

スを剥離しはじめた。剥離したドローダウンを、手で、 丁度、硬化マトリックスのタブができるほど引き剥がし てインストロンの上部のジョーに装着した。残りの部分 (すなわち、インキ/二次コーティングの部分)をイン ストロンの下部のジョーに装着した。試料を引張って、 180°ピールの測定を行い、2つの試料の平均ピール 力をグラム単位で記録した。1.90グラムの力という 付着値が測定された。マトリックスは、それ自体または インキの健全性を失うことなく単一のきれいなピースと して除去された。すなわち「完全剥離」物質であった。 【0112】25℃における66,000psi(45 5MPa)という引張モジュラス、約3730psi (25.7MPa)という引張強さ、45.1%という 破断点伸び(ASTM D-882による)、および2 6. 6ダイン/cmという表面張力が測定された。

【0113】硬化マトリックスのガラス転移温度を、A STM D-4065によって求めると、約48℃ (ピ ーク)であった。該マトリックスは、レーザー粒子カウ ントにより測定すると、1グラム当り、平均して、5-25ミクロンサイズの粒子を16.4個、25-50ミ クロンサイズの粒子を0.86個および50ミクロンサ イズ以上の粒子を 0.71個含んでいた。 (試験に採用 した方法および装置が若干不適当なために、5-25ミ クロンサイズの粒子の実際の数は報告された値の16. 4よりは少ないと思われる。試料中の実際の数は5-2 5ミクロンサイズの粒子が10個未満と考えられる。) 前記のように硬化させた10mgのコーティング試料に ついて、純粋な酸素雰囲気中での示差走査熱量測定(D SC) により、酸化誘導温度 (oxidative i nduction temperature)を測定し た。試験は100℃から始め、発熱の開始によって実証 される酸化が始まるまで、毎分10℃ずつ温度を上昇さ せた。この点すなわち酸化誘導温度は約220℃と求め られた。

【0114】 実施例2

すぐれた可剥性、高モジュラスを有し、かつ最適の粘度よりも低い粘度を有す

ると期待されるマトリックス組成物

成分 重置	パーセ	ント
Photomer™6019オリゴマー。Henkel		
Corporation製。イソホロンジイソシアナート		
を原料とするが、他の点では実施例1で用いたPhoto		
mer TM 6008に類似。 (A)	63.	8 1
$Age[lex^{TM}PEAJェノキシエチルアクリレートモノマー。$		
CPS Chemical製。(B)	25.	0 0
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートモノマー。UCB		
Chemicals Corporation製。(B)	5.	0 0
Silwet™L-7602 界面活性剤。Union		
Carbide製。(C)	0.	2 5
Byk TM -371シロキサン。Byk-Chemie製。(C)	0.	9 4
Irgacure—184光開始剤。Ciba—Geigy		
製。 (D)	4.	0 0
Irganox−1035 酸化防止剤。Giba−Geigy		

透明なこの液状組成物は粘度が2150cpsであった。

製。☆

【0115】硬化組成物は、ASTM D-882により引張モジュラスが約85,000psi(約586MPa)で、伸び百分率が約52.1%であった。

【0116】実施例3

さらにすぐれた可剥性を有すると期待される高粘度組成 物

最初の三成分を異なる量、すなわち、67.81%のP*

*hotomerTM6019、22.00%のフェノキシ 20 エチルアクリレート、および4.00%の1,6-ヘキ サンジオールジアクリレートを用いる以外は実施例2と 同一の組成物を調製した。該組成物は、粘度が3940 cpsで、本発明の規定範囲の引張モジュラス、伸び百 分率および可剥性を有すると期待される。

1. 00

38

【0117】実施例4

透明硬化マトリックス組成物

別の放射線硬化可能な組成物を次のように配合した。

重量パーセント 成分 PhotomerTM 6019° Henkel Corp. 製。(A) 68.81 Ageflex TMPEA フェノキシエチルアクリレート。 CPS Chemical製。(B) 25.00 Silwet™L-7602 界面活性剤。Union Carbide製。(C) 0. 25 Byk「M-371 シロキサン。Byk-Chemie製。(C) 0.94 Irgacure-184 光開始剤。Ciba-Geigy 製。(D) 4. 00 Irganox-1035 酸化防止剂。Giba-Geigy 製。☆ 1. 00

実施例2のコーティングから1,6-ヘキサンジオール 40 50ミクロンサイズの粒子が0.48個;50ミクロンジアクリレートを省いて、この組成物をつくった。 サイズ以上の粒子が0.95個であることが判明した。

【0118】この組成物を前記実施例1のように調製して、試験を行った。該組成物は、粘度が6070cps、硬化後には、25℃における引張モジュラスが約103,000psi(710MPa)、伸び百分率が49.2%、破壊強さが約3800psi(25MPa)であった。

【0119】レーザ粒子カウントから、平均して、5ないし25ミクロンサイズの粒子が5.5個;25ないし

50ミクロンサイズの粒子が0.48個;50ミクロンサイズ以上の粒子が0.95個であることが判明した。【0120】実施例1で行ったようなピール試験では2.2gという値が得られた。このマトリックスは実施例1の組成物と全く同じようには剥離しなかったけれども、なお十分に本発明の規定範囲内にあった。

【0121】 実施例5

適当な可剥性を有する他の組成物

高モジュラスおよび高Tgが得られるオリゴマー混合物を用いる効果を立証するために次の配合物を調製した。

重量パーセント

成 分

40 Photomer¹⁸6008_o Henkel Corp. 製。(A) 43.87 Sartomer CN 983™。ペンシルベニア州、 ExtonのSartomer Company製。 飽和炭化水素ポリオールを原料とし、平均アクリレート

官能性が2.0の脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー。 (A) 21.94

AgeflexTMPEA フェノキシエチルアクリレート モノマー。CPS Chemical製。(B) 25.00 1.6-ヘキサンジオールジアクリレートモノマー。UCB Chemicals Corporation製。(B) 3. 00 Silwet™L-7602 界面活性剤。Union Carbide製。(C) 0. 25 BykTN-371 シロキサン。Byk-Chemie製。 (C) 0.94 Irgacure—184。Ciba—Geigx製。(D) 4. 00 Irganox-1035 酸化防止剤。Ciba-Geigy

上記のように配合した未硬化コーティングは粘度が57 20*および少量の1,6-ヘキサンジオールジアクリレート 80cpsであった。

製。☆

【0122】約136, 000psi (938MPa) の引張モジュラスのみならず32.3%の伸びおよび約 4,570 psi (31.5MPa) の引張強さが測定 された。ピール性は本発明の規定範囲内に十分に入っ た。

【0123】レーザー粒子カウントの結果、平均して、 5ないし25ミクロンサイズの粒子が58.5個、25 ないし50ミクロンサイズの粒子が0.33個;および 50ミクロンを上回る粒子はゼロであることが判明し た。小さい粒子が多いのは微粒状物質の本質的なレベル というよりはたぶん不純物のせいであろう。

【0124】実施例6

良好な剥離性をも有する低モジュラスマトリックス

(B) 成分として多量のフェノキシエチルアクリレート*

(すなわち、27.50%のフェノキシエチルアクリレ ートおよび2.50%の1,6-ヘキサンジオールジア クリレート)を有する以外は、実施例1に述べた組成物 と同一の液状組成物を調製した。硬化時には、58,7 00psi(約400MPa)の引張モジュラス;5 3. 8%の伸び百分率;および約3950psi(2 7. 2MPa)の引張強さが認められた。レーザー粒子 カウントの結果、平均して、5ないし25ミクロンサイ ズの粒子が4.0個;25ないし50ミクロンサイズの 30 粒子が 0.095個;および 50ミクロンサイズを上回 る粒子が0.29個であることが判明した。

1. 00

【0125】実施例7

低モジュラス組成物

下記の配合物を調製した。

成分	重量パーセント
Photomer TM 6008。Henkel	
Corp. 製。(A)	60.00
AgeflexTMPEA フェノキシエチルアクリレート	
モノマー。CPS Chemical製。(B)	33.81
Silwe ^{tt} ML-7602 界面活性剤。Union	
Carbide製。(C)	0.25
Byk™-371 シロキサン。Byk-Chemie	
USA製。(C)	0.94
Irgacure—184。光開始剤。Ciba—	
Geigx製。(D)	4.00
Irganox-1035 酸化防止剂。Ciba-Geig	У
製。☆	1.00
to be the total material to the contract of th	

未硬化コーティングは粘度が4,150cpsであっ 50 た。

【0126】コーティングのモジュラスは10,400 psi(71.7MPa)にすぎなかった。コーティン グの伸びは69.2%で、引張強さは2800psi

*【0127】実施例8

別の髙モジュラス、高Tgマトリックス

42

次の配合物を調製した。

(19.4MPa) であった。

<u>成 分</u> <u>重量パーセント</u>

*

PhotomerTM 6010. Henkel

Corporation製。ポリエーテルポリオール、

ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートおよび

ヒドロキシエチルアクリレートから調製した脂肪族ウレタン

アクリレートオリゴマーをトリメチロールプロパントリエト

キシトリアクリレートで希釈したもの。(A)

Sartomer™CN983。ペンシルベニア州、

ExtonのSartomer Company製。

飽和炭化水素ポリオールを原料とする脂肪族ウレタン

アクリレート。(A) 40.00

AgeflexTPEA フェノキシエチルアクリレート。

CPS Chemicsl製。(B)

25.00

29.50

Tegmer-2100 アクリレート化シリコーン。

バージニア州、HopewellのGoldschmidt

Chemical Corporation製。(C) 0.50 Irgacure—184。Ciba—Geigy製。(D) 4.00

Irganox-1035。Ciba-Geigy製☆

1. 00

未硬化コーティングは粘度が 5, 2 1 0 センチポアズであった。

【0128】前記実施例に記載したように硬化させると、引張モジュラスは90,000psi(約620MPa);破壊強さは3656psi(約25MPa);および4回の連続引張りによる伸び百分率は39.3%、25.4%、42.2%および29.3%であっ ※

※た。コーティングは実施例1のコーティングよりは若干 除去しにくかったけれども、硬化させた基質から極めて 良好に剥離した。

【0129】実施例9

極めて硬質に硬化して非常によく剥離すると期待される

マトリックス組成物

下記成分を混合した。

Purelast™595。フロリダ州、Orlandoの

Polymer Systems Corp. 製。

ポリエーテル主鎖を原料とする二官能性脂肪族ウレタンアクリ

レートオリゴマー。(A)

Ageflex ^{TM}PEA フェノキシエチルアクリレート。

CPS Chemics 1製。(B) 30.00

Tegmer-2100 アクリレート化シリコーン。

Goldschmidt Chemical

Corporation製。(C)

0.50

64.50

Irgacure-184。Ciba-Geigy製。(D) 4.00

Irganox-1035。Ciba-Geigy製☆

1. 00

この液状組成物は粘度が21,200cpsであった。 データは得られなかったけれども、該組成物は極めて硬質に硬化して、良好な剥離を示すと期待される。 極めて申し分なく剥離すると則待される別のマトリック ス組成物

次の諸成分を混合した。

【0130】実施例10

Photomer ** 6008° Henkel

Corporation製。(A) 63.81

Aronix M114ポリエチレングリコールノニル

フェニルエーテルアクリレート。日本国東京の東亜合成	
化学工業(株)製。(B)	20.00
ステアリルアクリレート。Henkel	
Corporation製。(B)	5.00
1.6-ヘキサンジオールジアクリレート。UCB	
Chemical Corporation製。(B)	5.00
Silwet [™] 界面活性剤L-7602 Union	
Carbide製。(C)	0.25

Byk[™]-371 シロキサン。Byk-Chemie 製。(C) 0.94 Irgacure—184。Ciba—Geigy製。(D) 4. 00 Irganox 1035。Ciba-Geigy製☆ 1.00

この組成物は粘度が25℃で13,300cpsであっ *【0131】<u>実施例</u>11 た。該組成物は硬質に硬化して、すぐれた可剥性を示すよく剥離すると期待される他のマトリックス組成物 と期待される。 *

次の配合物を調製した。

44

成分	重量パーセント
Photomer™6008オリゴマー。Henkel	_
Corporation製。(A)	64.50
AgeflexTMPEA フェノキシエチルアクリレート。	
CPS Chemical製。(B)	25.00
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート。UCB	
Chemical Corporation製。(B)	5. 00
Tegmer 2100 アクリレート化シリコーン。	
Goldschmidt製。(C)	0.50
Irgacure—184。Ciba—Geigy製。(D)	40.00
Irganox 1035。Giba—Geigy製。☆	1. 00

この組成物(液体)は粘度が25℃で7160cpsで あった。

【0132】前記のように硬化させると、組成物は、モ ジュラスが25℃で112,600psi(777MP a) ; 引張強さが4120psi(28MPa);伸び が38. 1%;および酸化誘導温度が232℃であっ た。

【0133】結論

このように、多くの望ましい性質を有する放射線硬化可 能な液状マトリックス組成物を硬化させた組成物を含有 する光ファイバアレーが開発された。該マトリックス は、すぐれた熱、加水分解および酸化安定性:少量の揮 40 発分、抽出物、浸出物および微粒子を有して、有害成分 を有しないのみならず、使用中は、下層のコーティング およびインキを塗布した光ファイバを所望の形状に確実

に保持しうるが、ファイバを連結したいと思うときに 30 は、ファイバからきれいに除去可能である。とくに、該 組成物は、好ましい態様では、硬化マトリックス組成物 を含有するアレーを少し曲げることによって、破砕もせ ずまた以前接触していたインキを剥ぎ取ることもなく、

硬化すると、組成物をきれいに2つに折り、90°ほど の角度になだらかにかつ一様に持ち上げて、単一の完全 ストリップとして剥離できるほど剥離可能であり、硬質 でもあり、かつ引き伸ばしができる。

【0134】本発明を、発明の好ましい態様の詳細に関 連して、本特許出願書に開示したけれども、当業者にと っては、本発明の精神および添付クレームの範囲内で修 正を思い浮かべることは容易と考えられるので、この開 示は限定的な意味というよりは例示的な意味を意図する ものであることを理解されたい。

フロントページの続き

(71)出願人 596174400

180 East Broad Street, Columbus, Ohio 43215, United States of America